

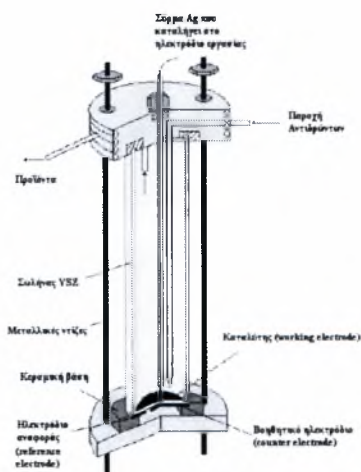
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία:

***Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας με Απευθείας Τροφοδοσία Αιθανόλης
σε Κυψελίδες Κανσίου Στερεών Οξειδίων με Ηλεκτρόδια Pt***

υπό

Μαραγκού Βασιλική
Ντιό Ευφροσύνη



**Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας
Οκτώβριος, 2005**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 3832/1
Ημερ. Εισ.: 14-10-2005
Δωρεά: Συγγραφείς
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2005
ΜΑΡ

Εγκρίθηκε από τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος εξεταστής Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
(Επιβλέπων) Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος εξεταστής Δρ. Νικόλαος Βλάχος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας (ΕΕΣΜΕ) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι αποτέλεσμα προσωπικής μας προσπάθειας, αλλά φυσικά και συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσαμε να μην αναγνωρίσουμε.

Έτσι, νιώθουμε ιδιαίτερα την ανάγκη να ευχαριστήσουμε αρχικά τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή, κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, τόσο για την καθοδήγησή του, όσο και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στα πρόσωπά μας στον ένα αυτό χρόνο της συνεργασίας μας. Θα θέλαμε ακόμη να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργαστήκαμε στο εργαστήριο, και ιδιαίτερα στον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Πουλιανίτη, για την πολύτιμη βοήθειά του για τη διεκπεραίωση της διπλωματικής μας εργασίας. Επίσης, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε την πολύτιμη βοήθεια των υποψηφίων διδασκόντων Βλάση Λεοντίδη, Σωτηρίας Κόντου και Βάϊου Στεργιόπουλου, χωρίς την πολύτιμη βοήθεια των οποίων, αυτή η εργασία δε θα είχε ολοκληρωθεί.

Σημαντικότατη εμπειρία θεωρούμε τη γνωριμία μας με τη μεταδιδακτορική συνεργάτιδα Shuqin Song από το Dalian Institute of Chemical Physics της Κίνας.

Ευχαριστούμε τους καλούς μας, Γιώργο Ανδρεάδη και Ηλία Μαραγκό, που ήταν πάντα δίπλα μας σε αυτή την πολύ απαιτητική φάση της φοιτητικής μας ζωής, οι παρατηρήσεις κι η έμπρακτη βοήθεια των οποίων συντέλεσαν σημαντικά στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Τέλος, θα θέλαμε να αφιερώσουμε την παρούσα διπλωματική εργασία στους γονείς μας για την αμέριστη συμπαράστασή τους, τόσο ηθική όσο και υλική κατά τη διάρκεια των σπουδών μας.

**Μαραγκού Βασιλική
&
Ντιό Ευφροσύνη**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εστιάζεται στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου και στον τρόπο που θα μπορούσαν αυτές να λειτουργήσουν χρησιμοποιώντας ως καύσιμο αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, στο 1^ο κεφάλαιο αναλύεται η διαμορφούμενη πραγματικότητα γύρω από ζητήματα που σχετίζονται με το τρίπτυχο ενέργεια-οικονομία-περιβάλλον και οι λόγοι για τους οποίους καθίσταται αναγκαία η απεξάρτηση από τις συμβατικές μορφές ενέργειας. Γίνεται επίσης μία αναφορά στα ανανεώσιμα καύσιμα. Στη συνέχεια, στο 2^ο κεφαλαίου παρατίθεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο, για την κατανόηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικές με την ανατομία και την αρχή λειτουργίας τους, ενώ παράλληλα δίνεται έμφαση στις εφαρμογές τους ως συστήματα παραγωγής ενέργειας. Το 3^ο κεφάλαιο επικεντρώνεται στις κυψελίδες καυσίμου τύπου SOFC, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αρχικά, δίνονται κάποιες γενικές πληροφορίες για τις κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων, την ταξινόμησή τους σύμφωνα με την γεωμετρία τους και τα υλικά των συστατικών τους στοιχείων. Στο τέλος του κεφαλαίου αναφέρονται τα επικρατέστερα καύσιμα για την τροφοδοσία των κυψελίδων στερεών οξειδίων και αιτιολογείται η επιλογή της αιθανόλης. Ακολουθεί το 4^ο κεφάλαιο, στο οποίο περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Στο 5^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό. Εκεί δίνονται κάποια απαραίτητα στοιχεία γύρω από την κατάλυση και τις καταλυτικές διεργασίες, προκειμένου να αποκτήσει ο αναγνώστης το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο και στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στο 6^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε συνθήκες λειτουργίας κελιού καυσίμου (Galvani) όπως και σε συνθήκες λειτουργίας ηλεκτρολυτικής κυψέλης (Volta).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

«ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ»

1.ΕΝΕΡΓΕΙΑ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου	2
1.3 Βιοκαύσιμα	5
1.4 Υδρογόνο	7
1.5 Συμβατικά και μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας	8
2.ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	10
2.1 Εισαγωγή	10
2.2 Ιστορική αναδρομή.....	10
2.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου	11
2.4 Μορφολογία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου.....	17
2.5 Φυσιολογία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου	18
2.6 Θερμοδυναμική ανάλυση	19
2.7 Ηλεκτροχημική κινητική	23
2.8 Το φαινόμενο της υπέρτασης.....	27
2.9 Η πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου.....	29
2.10 Πεδία εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου	32
2.10.1 Κυψελίδες καυσίμου για κινητές εφαρμογές	32
2.10.2 Κυψελίδες καυσίμου για ακίνητες εφαρμογές	34
2.10.3 Κυψελίδες καυσίμου για φορητές εφαρμογές	35
3.ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ SOFC	36
3.1 Εισαγωγή	36
3.2 Γεωμετρία.....	36
3.3 Λειτουργία	38
3.4 Συστατικά στοιχεία - Υλικά.....	39
3.5 Καύσιμα για κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων.....	49
3.6 Επιλογή της αιθανόλης.....	53

«ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ»

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	57
4.1 Εισαγωγή.....	57
4.2 Σύστημα ροής και ελέγχου αερίων	57
4.3 Ηλεκτρική εγκατάσταση διάταξης.....	60
4.4 Σύστημα ανάλυσης προϊόντων και αντιδρώντων.....	61
4.5 Αντιδραστήρας	63
4.6 Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων	65
4.7 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	65
5. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΥΔΡΑΤΜΟ.....	67
5.1 Εισαγωγή.....	67
5.2 Κατάλυση	67
5.2.1 Καταλύτης και καταλυτικές διεργασίες	67
5.3 Αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό	69
5.4 Παρασκευή του καταλύτη	70
5.5 Μεγέθη	71
5.6 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	75
5.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων.....	75
5.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης.....	78
5.6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα	79
5.6.4 Επίδραση θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης.....	82
5.6.5 Αποτελέσματα της ενέργειας ενεργοποίησης.....	85
5.7 Συμπεράσματα - Προτάσεις	93
6. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΩΣ ΓΑΛΒΑΝΙΚΟ ΚΑΙ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ	94
6.1 Εισαγωγή.....	94
6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο	94
6.3 Πειραματική διαδικασία	97
6.4 Πειραματικά αποτελέσματα και Σχολιασμός	99
6.4.1 Λειτουργία ως γαλβανικό στοιχείο (fuel cell operation).....	99
6.4.2 Λειτουργία ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο - Ηλεκτροχημική Άντληση	107
6.5 Συμπεράσματα Προτάσεις.....	112
Βιβλιογραφία.....	113

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Αύξηση της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση μεταξύ 2000 και 2020.....	1
Σχήμα 1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	3
Σχήμα 1.3 Απεικόνιση των εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου.....	8
Σχήμα 1.4 Σύγκριση πηγών ενέργειας.....	9
Σχήμα 2.1 Διατομή κυψελίδας τύπου PEFC.....	12
Σχήμα 2.2 Η εξέλιξη στις αποδόσεις μιας κυψελίδας τύπου PAFC, με καύσιμο H_2	13
Σχήμα 2.3 Κυψελίδα καυσίμου τύπου AFC με στατικό ηλεκτρολύτη.....	14
Σχήμα 2.4 Εξέλιξη της απόδοσης κυψελίδων τύπου MCFCs σε αναμορφωμένα αέρια.....	15
Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση μιας κυψελίδας τύπου MCFC.....	15
Σχήμα 2.6 Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC.....	16
Σχήμα 2.7 Η Μορφολογία Κυψελίδας Καυσίμου.....	17
Σχήμα 2.8 Αρχή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου.....	19
Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση μιας θερμικής μηχανής.....	20
Σχήμα 2.10 Σύγκριση απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).....	23
Σχήμα 2.11 Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης ρεύματος.....	29
Σχήμα 2.12 Ford Focus FCV-Hybrid.....	33
Σχήμα 2.13 Έκδοση του Manhattan Scientifics'Hydrocycle™.....	33
Σχήμα 3.1 Απεικόνιση του επίπεδου σχεδιασμού.....	36
Σχήμα 3.2 Δομή και τρόπος λειτουργίας ενός SOFC επίπεδης γεωμετρίας και με ακτινική διάχυση καυσίμου.....	37
Σχήμα 3.3 Ανατομία αυλωτής γεωμετρίας.....	37
Σχήμα 3.4 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης HEΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα.....	53
Σχήμα 3.5 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης απόδοσης συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα.....	56
Σχήμα 4.1 Πειραματική διάταξη.....	57

Σχήμα 4.2 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.....	58
Σχήμα 4.3 Ο κορεστής της διάταξη.....	59
Σχήμα 4.4 Σχηματική απεικόνιση κορεστή.....	59
Σχήμα 4.5 Αντιδραστήρας YSZ κυλινδρικού τύπου.....	63
Σχήμα 4.6 Τροφοδοτικό τάσης τύπου Variac.....	65
Σχήμα 5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=12$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	75
Σχήμα 5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	77
Σχήμα 5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{tot}=50$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	78
Σχήμα 5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές.....	79
Σχήμα 5.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές.....	80
Σχήμα 5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO ₂ για διάφορες ροές.....	81
Σχήμα 5.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της CH ₃ CHO για διάφορες ροές.....	81
Σχήμα 5.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH ₄ για διάφορες ροές.....	82
Σχήμα 5.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων για ροή $F_{tot}=12$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	83
Σχήμα 5.10 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων για ροή $F_{tot}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	84
Σχήμα 5.11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων για ροή $F_{tot}=50$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.....	85

Σχήμα 5.12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της EtOH για διάφορες ροές.....	86
Σχήμα 5.13 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CO για διάφορες ροές.....	87
Σχήμα 5.14 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CO ₂ για διάφορες ροές.....	88
Σχήμα 5.15 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CH ₃ CHO για διάφορες ροές.....	89
Σχήμα 5.16 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CH ₄ για διάφορες ροές.....	90
Σχήμα 5.17 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του H ₂ για διάφορες ροές.....	91
Σχήμα 6.1 Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης.....	95
Σχήμα 6.2 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης κατά τη λειτουργία της κυψελίδας ως γαλβανικό στοιχείο.....	97
Σχήμα 6.3 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο.....	99
Σχήμα 6.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων για $P_{\text{ethanol, in}} = 3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$	100
Σχήμα 6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων για $P_{\text{ethanol, in}} = 5.0 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$	100
Σχήμα 6.6 Γραφικές παραστάσεις τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για α) $P_{\text{EtOH, in}} = 3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$; (b) $P_{\text{EtOH, in}} = 5.0 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$	103
Σχήμα 6.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων στην περίπτωση του αργύρου ως καταλύτη; $P_{\text{EtOH, in}} = 2.5 \text{ kPa}$ and $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 5.0 \text{ kPa}$	105
Σχήμα 6.8 Γραφικές παραστάσεις τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την περίπτωση του Ag και $P_{\text{EtOH, in}} = 2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 5.0 \text{ kPa}$	106

Σχήμα 6.9 Μέγιστες πυκνότητες ισχύος σε κάθε θερμοκρασία για τους δύο καταλύτες.....	107
Σχήμα 6.10 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό παραγωγής της CH_3CHO για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7$ kPa, σε διάφορες θερμοκρασίες	109
Σχήμα 6.11 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa, σε διάφορες θερμοκρασίες.....	109
Σχήμα 6.12 Επίδραση του ρεύματος στην εκλεκτικότητα της CH_3CHO για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa, σε διάφορες θερμοκρασίες.....	110
Σχήμα 6.13 Εξάρτηση της έντασης του ρεύματος, που διαρρέει τον καταλύτη-ηλεκτρόδιο εργασίας, από την υπέρταση, η.....	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

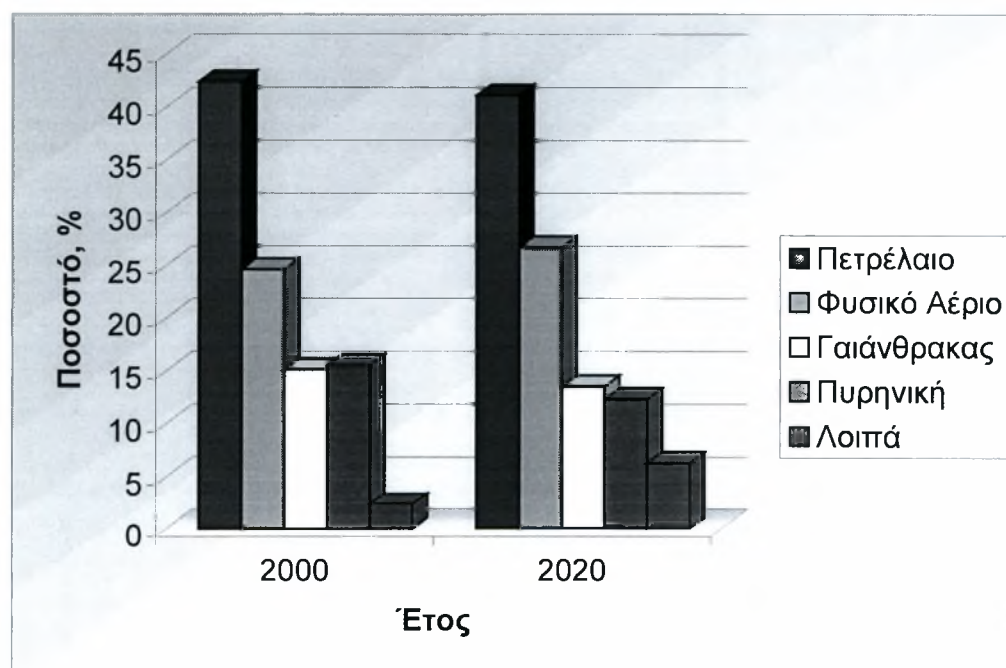
Πίνακας 1.1 Αναμενόμενη πτώση της ημερήσιας παραγωγής αργού πετρελαίου από το 2005 έως το 2050.....	4
Πίνακας 1.2 Επιχειρηματικοί στόχοι μείωσης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.....	4
Πίνακας 1.3 Συστάσεις βιοαερίων.....	6
Πίνακας 2.1 Τύποι κελιών καυσίμου και χαρακτηριστικά τους.....	11
Πίνακας 3.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα και συντελεστής θερμικής διαστολής ηλεκτρολυτών βασισμένοι σε ζirkονία.....	42
Πίνακας 3.2 Εταιρίες παρασκευής συστοιχιών και υλικά διασυνδέσεων που χρησιμοποιούν.....	43
Πίνακας 3.3 Συντελεστές θερμικής διαστολής διαφόρων δομών του LaCrO_3	44
Πίνακας 3.4 Συντελεστής θερμικής διαστολής διαφόρων δομών περοβσκίτη, βασισμένες σε LaMnO_3	49
Πίνακας 5.1 Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης.....	92
Πίνακας 6.1 Τιμές ανοδικού και καθοδικού συντελεστή.....	112

1. ΕΝΕΡΓΕΙΑ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ-ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.1 Εισαγωγή

Η αλματώδης πρόοδος της τεχνολογίας αναμφίβολα συντέλεσε στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου. Ωστόσο, οι ταχύτατοι ρυθμοί ανάπτυξης του σύγχρονου κόσμου σε συνδυασμό με τις υπερκαταναλωτικές του τάσεις επέφεραν σημαντικές αλλαγές στην οικονομία και στο περιβάλλον. Η κατανάλωση τεραστίων ποσοτήτων ενέργειας προκειμένου να ικανοποιηθούν οι παγκόσμιες απαιτήσεις για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη θέρμανση χώρων, τα μέσα μεταφοράς, τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων και τις λοιπές ανθρώπινες δραστηριότητες είχε ως αποτέλεσμα, αφενός την μείωση των ενεργειακών αποθεμάτων και αφετέρου την επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

Στη συντριπτική τους πλειοψηφία οι ενεργειακές αυτές απαιτήσεις καλύπτονται από τις συμβατικές μορφές ενέργειας, δηλαδή από τη χρήση ορυκτών καυσίμων όπως το πετρέλαιο, οι γαιάνθρακες, και το φυσικό αέριο.



Σχήμα 1.1 Προβλεπόμενη αύξηση της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση μεταξύ 2000 και 2020 [1].

Κατά τις διεργασίες καύσης των ορυκτών καυσίμων απελευθερώνονται εξαιρετικά επιβλαβείς ρύποι που επιβαρύνουν το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το διοξείδιο του θείου

(SO₂), και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το κύριο προϊόν καύσης των ορυκτών οργανικών καυσίμων και παρόλο που δεν είναι άμεσα τοξικό, συγκαταλέγεται στους πλέον επικίνδυνους και επιβλαβείς ρύπους.

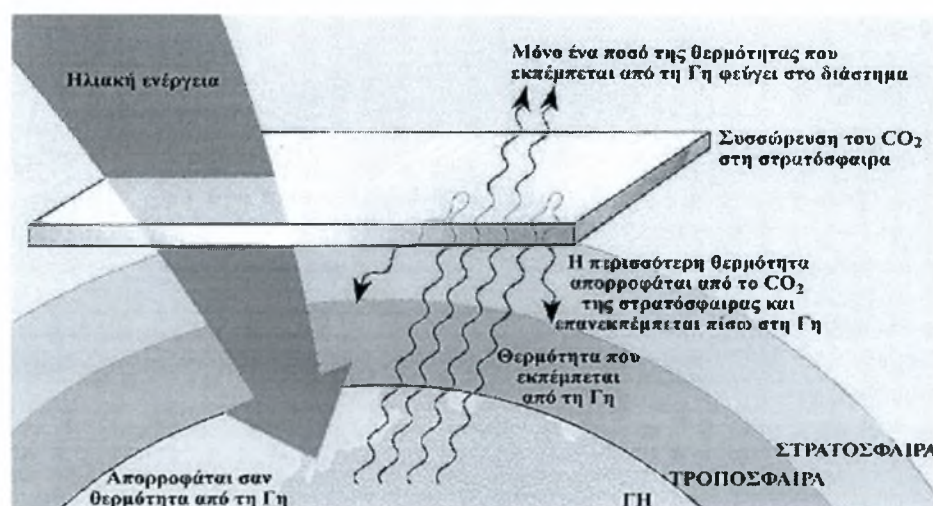
Παγκοσμίως, ο λιγνίτης αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρισμού και είναι ο μεγαλύτερος παράγοντας συνεισφοράς στις εκπομπές οξειδίων του άνθρακα.

Το πετρέλαιο είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πηγή εκπομπών οξειδίων του άνθρακα. Σε παγκόσμιο επίπεδο η ενέργεια που καταναλώνεται με την καύση του πετρελαίου (κυρίως για τις μεταφορές) είναι στην πραγματικότητα μεγαλύτερη από την ενέργεια που καταναλώνεται με το λιγνίτη, αλλά το πετρέλαιο κατατάσσεται δεύτερο σε ότι αφορά τις εκπομπές CO και CO₂. Η τρίτη μεγαλύτερη πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα είναι η καύση του φυσικού αερίου [2].

Είναι πλέον εμφανές, ότι η συνεχής ρύπανση του πλανήτη καθώς και οι κλιματολογικές αλλαγές που παρατηρούνται τις τελευταίες δεκαετίες, οφείλονται στην κατακόρυφη αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, στην αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση και στην έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Έτσι, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη αναζήτησης και εφαρμογής καινοτόμων τεχνολογιών μετατροπής και διαχείρισης ενέργειας που θα διακρίνονται από υψηλότερες ενεργειακές αποδόσεις και χαμηλότερες εκπομπές ρύπων.

1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα και τη Βιομηχανική Επανάσταση, οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν προκαλέσει αύξηση της συγκέντρωσης των λεγόμενων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα (διοξείδιο του άνθρακα CO₂, διοξείδιο του θείου SO₂, μεθάνιο CH₄, χλωροφθοράνθρακες CFCs), με αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης. Ο όρος «φαινόμενο του θερμοκηπίου» περιγράφει τη συγκράτηση της υπέρυθρης ηλιακής (IR) ακτινοβολίας από τα συγκεκριμένα αέρια στην ατμόσφαιρα, η οποία παρεμποδίζει τη διαφυγή της ηλιακής ακτινοβολίας που ανακλάται από την επιφάνεια της Γης έξω από τα ατμοσφαιρικά στρώματα. Όλα σχεδόν τα αέρια του θερμοκηπίου είναι παράγωγα της καύσης των ανθρακούχων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή ενέργειας.



Σχήμα 1.2. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [3].

Η συγκράτηση της θερμότητας από το διοξείδιο του άνθρακα και τους υδρατμούς είναι έως ένα βαθμό επιθυμητή καθώς καθιστά εφικτή την ύπαρξη ζωής πάνω στη Γη. Δίχως αυτό το «φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου», η Γη θα ήταν κατά περίπου 33°C (60°F) ψυχρότερη. Οι πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η μέση θερμοκρασία στην επιφάνεια του πλανήτη αυξήθηκε στη διάρκεια του προηγούμενου αιώνα κατά 0.5°C ενώ τοπικά παρατηρήθηκαν ακόμα μεγαλύτερες υπερβάσεις ως προς τα μέσα επίπεδα θερμοκρασίας που έχουν παρατηρηθεί τα τελευταία 20,000 χρόνια. Η θερμοκρασία αποτελεί βασικό προσδιοριστικό παράγοντα του κλίματος, επηρεάζει καθοριστικά το επίπεδο των βροχοπτώσεων, τα ανεμολογικά δεδομένα, τα θαλάσσια ρεύματα, τη στάθμη της θάλασσας και πλήθος άλλα φυσικά φαινόμενα [4].

Από την άλλη πλευρά, ο πληθυσμός της Γης ξεπερνά σήμερα τα 6 δισεκατομμύρια και προβλέπεται ότι σε τριάντα χρόνια θα ξεπεράσει τα 10 δισεκατομμύρια. Οι ετήσιες ενεργειακές απαιτήσεις σε παγκόσμια κλίμακα έχουν προσεγγίσει το τεράστιο μέγεθος των 10x10⁹ ΤΙΠ (Τόνοι Ισοδύναμου Πετρελαίου) και παρά την πρόσκαιρη στασιμότητα κατά τη δεκαετία του '90, λόγω της οικονομικής ύφεσης στις πρώην Ανατολικές χώρες, στα επόμενα χρόνια η αύξησή τους αναμένεται να συνεχιστεί. Με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης το πετρέλαιο αναμένεται να διαρκέσει για τα επόμενα 41 χρόνια και το φυσικό αέριο για τα επόμενα 67 χρόνια.

Πίνακας 1.1 Αναμενόμενη πτώση της ημερήσιας παραγωγής αργού πετρελαίου από το 2005 έως το 2050 [5].

ΕΤΟΣ	ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ x10 ⁶ βαρέλια
2005	84
2010	80
2020	70
2050	35

Ως συνέπεια όλων των παραπάνω προβλημάτων, των οποίων οι επιπτώσεις είναι ήδη ορατές, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και των εναλλακτικών καυσίμων (πχ. βιοκαύσιμα).

Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν ήδη συμφωνήσει 141 χώρες με την υπογραφή του πρωτοκόλλου του Κιότο, που συνιστά κοινή δέσμευση για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέχρι το 2010 κατά 5% κάτω από τα αντίστοιχα επίπεδα του 1990. Η Ελλάδα υποχρεώνεται ως μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης να προσαρμοστεί στα δεδομένα κανονισμού με στόχο από το 2005 το 2% των καυσίμων κίνησης να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στο ίδιο πλαίσιο, το ποσοστό αυτό αναμένεται να αυξηθεί στο 5,75% έως το 2010 [6].

Παράλληλα με τις κυβερνήσεις, πολλές σημαντικές επιχειρήσεις έχουν αναλάβει εθελοντικά δεσμεύσεις για να περιορίσουν τα επίπεδα των εκπομπών τους. Ο παρακάτω πίνακας είναι ενδεικτικός της δυναμικής που έχει αναπτυχθεί στον ιδιωτικό τομέα, μέσω των προβλεπόμενων στόχων μεγάλων επιχειρήσεων.

Πίνακας 1.2 Επιχειρηματικοί στόχοι μείωσης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [7].

Επιχειρηματικοί στόχοι μείωσης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου	
Εταιρία	Στόχος μείωσης εκπομπών
ABB	1% ετησίως την περίοδο 1998-2005
Alcoa	25% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2010
BP	10% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2010
Dow Chemical	20% μικρότερη κατανάλωση ενέργειας το 2005 σε σχέση με το 2000
DuPont	65% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2010
Eastman Kodak	15% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2004
IBM	4% ετησίως
Johnson & Johnson	7% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2010
Shell Oil	10% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2002
Toyota	10% κάτω από τα επίπεδα του 1990 ως το 2010
TransAlta Corp.	Σταθεροποίηση στα επίπεδα του 1990 ως το 2000

Οι κυριότερες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η βιομάζα, η αιολική ενέργεια, η φωτοβολταϊκή και θερμική ηλιακή ενέργεια, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική και άλλες. Η χρήση τους όμως δεν είναι ακόμα αρκετά διαδεδομένη, λόγω του υψηλού κόστους που απαιτείται για την κατασκευή της απαραίτητης υποδομής.

1.3 Βιοκαύσιμα

Ο όρος βιομάζα (ή βιο-ύλη) χρησιμοποιείται για την φυσική οργανική ύλη, η οποία προέρχεται από ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένης της χερσαίας και θαλάσσιας φυτικής ύλης, όπως τα φύκια, τα δέντρα, οι ζωικοί ιστοί και η κοπριά. Εκτιμάται ότι σε παγκόσμιο επίπεδο δημιουργούνται ετησίως πάνω από 150 γιγατόνοι φυτικής βιομάζας. Η παραγωγή της βιομάζας εκφράζεται συνήθως σε τόνους ανά εκτάριο, ή σε τόνους ανά εκτάριο ετήσιας σοδιάς [8].

Με δεδομένο το υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο της, η βιομάζα αποτελεί μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και μπορεί να αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους όπως:

- με απευθείας καύση,
- με μετατροπή σε βιοαέρια διαμέσου πυρόλυσης, ένυδρης αεριοποίησης ή αναερόβιας ζύμωσης,
- με μετατροπή σε αιθανόλη μέσω ζύμωσης,
- με θερμοκαταλυτική μετατροπή σε αέριο σύνθεσης κι έπειτα σε μεθανόλη ή αμμωνία,
- με μετατροπή σε υγρούς υδρογονάνθρακες με υδρογόνωση.

Μια άλλη πηγή βιοκαυσίμων είναι τα αστικά απόβλητα. Και σε αυτή την περίπτωση εκτός από την απευθείας πυρόλυση ή την αποτέφρωση, τα αέρια καύσιμα τα οποία προέρχονται από τοποθεσίες υγειονομικής ταφής σκουπιδιών κι από άλλους χώρους απορριμμάτων, μπορούν να αποτελέσουν μια χρήσιμη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας. Τα καύσιμα συστατικά τέτοιου είδους αποβλήτων μπορούν να προκύψουν:

- μέσω αεριοποίησης,
- ως υγρά αποστάγματα,
- με απανθράκωση μέσω αναερόβιας πυρόλυσης, ή
- βιοχημικά με αναερόβια ζύμωση.

Τα βιοαέρια που προέρχονται από τη βιομάζα, από υγειονομικές ταφές σκουπιδιών ή από αναερόβια ζύμωση περιέχουν μίγματα μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου και πολλών άλλων οργανικών υλικών. Οι συστάσεις ποικίλλουν και για παράδειγμα στην περίπτωση επιχωματώσεων σκουπιδιών, εξαρτώνται από την ηλικία της επιχωμάτωσης. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται κάποιες συστάσεις βιοαερίων.

Πίνακας 1.3 Συστάσεις βιοαερίων.

	Βιοαέριο [9]	Βιοαέριο [10]	Βιοαέριο [11]	Βιοαέριο [12]	Αέρια επιχωματώσεων [13]
Πηγή	Γεωργικές εναποθέσεις		Γεωργικές εναποθέσεις	Εκροές ζυθοποιίας	
Μεθάνιο (vol%)	55-65	55-70	50-70	65-75	57
Αιθάνιο (vol%)		0			
Προπάνιο (vol%)		0			
Διοξείδιο του άνθρακα (vol%)	33-43	30-45	30-40	25-35	37
Άζωτο (vol%)	2-1	0-2	Μικρή		6
Σουλφίδια υδρογόνου (ppm)	<2000	~500	Μικρή	<5000	
Αμμωνία (ppm)	<1000	~100		<1	
Υδρογόνο(vol%)			Μικρή		
Νερό,σχετική υγρασία	80				
Ανώτερη Θερμογόνως Δύναμη (MJ/nm ³)		23.3	>20		
Πυκνότητα (Kg/nm ³)		1.16			

Τα περισσότερα βιοαέρια έχουν χαμηλή θερμογόνο αξία, εξαιτίας των σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων σε οξείδια του άνθρακα και άζωτο. Παρ' όλα αυτά, το γεγονός αυτό δεν αποτελεί μειονέκτημα για τις κυψελίδες καυσίμου, ιδίως για τα **κελιά καυσίμου τηγμένου άνθρακα (Molten Carbonate Fuel Cell)** και τα **κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell)**, τα οποία μπορούν να αντεπεξέλθουν σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οξειδίων του άνθρακα.

Το βιοαέριο, που παράγεται κατά την επεξεργασία αποβλήτων και αστικών λυμάτων και εξάγεται από την αναερόβια πέψη κτηνοτροφικών αποβλήτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης, σε καυστήρες αερίου ή σε αεριοστροβίλους για τη συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, ή εναλλακτικά μπορεί να διοχετευθεί και σε δίκτυο φυσικού αερίου.

Η Ελλάδα διαθέτει τον απαιτούμενο γεωργικό πλούτο για την παραγωγή των φιλικότερων προς το περιβάλλον καυσίμων του μέλλοντος [14]. Ορισμένα από τα φυτά

τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι ο σόργος, η ελαιοκράμβη, η αγριαγκινάρα, το ζαχαρότευτλο, η ψευδοκακία κ.ά. Τα πιο συνηθισμένα στο εμπόριο είναι το **βιοντίζελ** και η **βιοαιθανόλη**.

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα των καυσίμων ντίζελ και χαρακτηρίζονται με τον όρο βιοντίζελ. Ο όρος βιοντίζελ αναφέρεται σε ανανεώσιμο υγρό καύσιμο προερχόμενο από φυτικά έλαια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αποτελεσματικό υποκατάστατο του τυπικού ντίζελ. Από χημικής άποψης, το βιοντίζελ παράγεται από μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων φυτικών ελαίων με μεθανόλη [15]. Το βιοντίζελ δεν είναι τοξικό, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και είναι εύκολα βιοδιασπώμενο. Σε σύγκριση με το ντίζελ έχει χαμηλότερες εκπομπές σωματιδίων, μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων [16-19]. Σε αντίθεση με τα άλλα υποκατάστατα των μεσαίων πετρελαϊκών προϊόντων, οι ιδιότητες του βιοντίζελ καλύπτουν τις προδιαγραφές του πετρελαίου κίνησης και για το λόγο αυτό δεν απαιτούνται τροποποιήσεις των πετρελαιοκινητήρων [20]. Για την παραγωγή του, χρησιμοποιούνται κυρίως αγροτικά προϊόντα, ζωικά λίπη καθώς και παραπροϊόντα καλλιέργειών.

Τέλος, η βιοαιθανόλη παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα κι αμυλούχα φυτά (σιτάρι, καλαμπόκι, σόργο, τεύτλα, κ.ά.) και χρησιμοποιείται είτε ως έχει σε βενζινοκινητήρες που έχουν υποστεί μετατροπή είτε σε μίγμα με βενζίνη σε κανονικούς βενζινοκινητήρες [21].

1.4 Υδρογόνο

Το υδρογόνο είναι το αφθονότερο στοιχείο της φύσης όμως συναντάται γενικά ως συστατικό των υδρογονανθράκων. Το βασικό του πλεονέκτημα είναι ότι δεν ρυπαίνει την ατμόσφαιρα, καθώς τα προϊόντα καύσης του είναι μόνο νερό και θερμότητα.

Οι κύριες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι οι εξής:

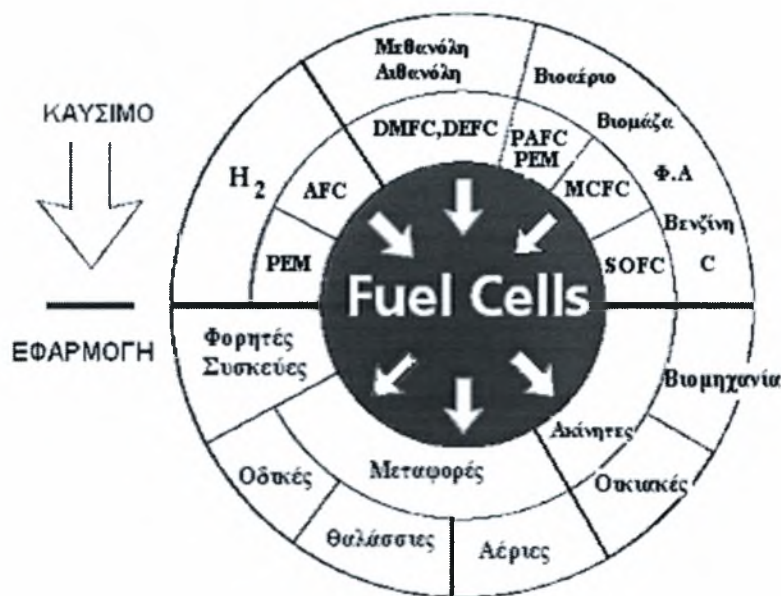
- η αναμόρφωση,
- η ηλεκτρόλυση και
- η αεριοποίηση.

Κάποιες άλλες διεργασίες, όπως η θερμόλυση, η φωτόλυση και η φωτο-ηλεκτρόλυση, βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) μέσω:

- ηλεκτρόλυσης όσον αφορά στις ΑΠΕ που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια (αιολικά, φωτοβολταϊκά, γεωθερμία),
- αναμόρφωσης βιοκαυσίμων,
- αεριοποίησης βιομάζας για την παραγωγή αερίου πλούσιου σε υδρογόνο,
- θερμόλυσης μέσω συγκεντρωτικών ηλιακών συστημάτων, φωτο-ηλεκτρόλυσης και φωτο-καταλυτικής διάσπασης του νερού (σε πειραματικό στάδιο) [22].

Ενδεχομένως η καταλληλότερη τεχνολογία χρήσης του υδρογόνου, είναι αυτή των **κυψελίδων καυσίμου**. Η δυσκολία που συναντάται όμως κατά την παραγωγή του σε συνδυασμό με τα ζητήματα ασφάλειας κατά τη μεταφορά και την αποθήκευσή του δημιουργούν έντονο προβληματισμό.



Σχήμα 1.3 Απεικόνιση των εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου[23].

1.5 Συμβατικά και μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας

Η επικράτηση των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας, που περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης, είναι ως σήμερα δεδομένη, κυρίως λόγω της οικονομικής λειτουργίας τους.

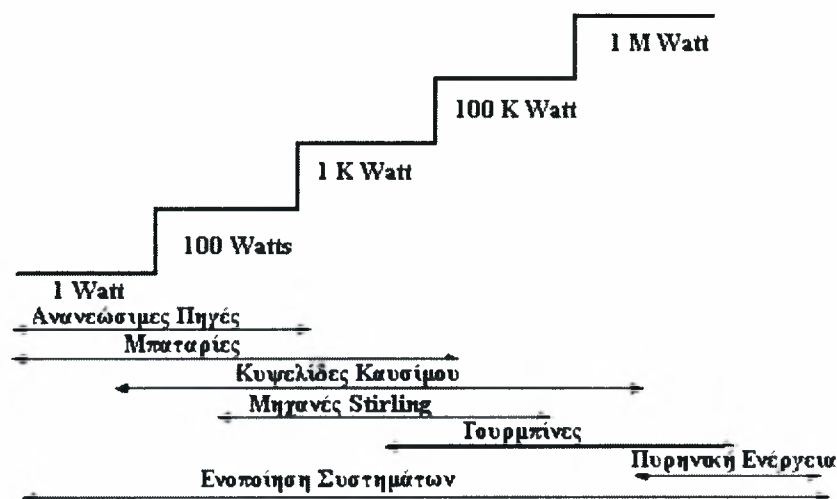
Στις μηχανές εξωτερικής καύσης (μονάδες παραγωγής ισχύος με υδρατμό) χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Αν και η θερμική απόδοσή τους είναι υψηλή, περιορίζεται λόγω τεχνικών προβλημάτων σε χαμηλά επίπεδα. Από την άλλη, οι μηχανές εσωτερικής καύσης (Diesel, Otto) παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις που κυμαίνονται

γύρω στο 35%, αφού κατά τη μετατροπή της χημική ενέργειας των ορυκτών κυρίως καυσίμων σε μηχανική εμφανίζονται υψηλές θερμικές απώλειες.

Τα μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως τα φωτοβολταϊκά συστήματα και οι ανεμογεννήτριες που λειτουργούν με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εμφανίζουν αρκετά υψηλές αποδόσεις. Παρ' όλα αυτά, η προσπάθεια κατασκευής, π.χ. αιολικών πάρκων για την αξιοποίηση της ισχύος του ανέμου, δεν έχει ευοδώσει ως σήμερα αρκετά καθώς το κόστος κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα.

Οι κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες συγκαταλέγονται στα εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, μπορούν να χρησιμοποιήσουν καύσιμα όπως η αιθανόλη ή το υδρογόνο, τα οποία με τη σειρά τους προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως έχουμε ήδη αναφέρει (π.χ. βιομάζα). Η χρήση των κυψελίδων καυσίμου τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται όλο και συχνότερη λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν, όπως για παράδειγμα οι υψηλές αποδόσεις, οι εξαιρετικά χαμηλές εκπομπών ρύπων και η αμελητέα ηχορύπανση.

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζεται αναλυτικά η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου και εμφανίζονται αποτελέσματα από τη λειτουργία κυψελίδας τύπου S.O.F.C (Solid Oxide Fuel Cell) με τροφοδοσία αιθανόλης.



Σχήμα 1.4 Σύγκριση πηγών ενέργειας [24].

2. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη βασική θεωρία σχετικά με τις κυψελίδες καυσίμου, έχοντας ως σκοπό την παρουσίαση των βασικών αρχών της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Ξεκινώντας με μια σύντομη ιστορική αναδρομή, αναπτύσσονται στη συνέχεια τα χαρακτηριστικά τους (μορφολογικά, λειτουργικά), η αρχή λειτουργίας τους και οι νόμοι της θερμοδυναμικής και ηλεκτροχημικής κινητικής που διέπουν αυτή την τεχνολογία.

Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με μια αναφορά στα διάφορα είδη κελιών και στο ζήτημα της εμπορευματοποίησής τους.

2.2 Ιστορική αναδρομή

Αν και η σημαντικότερη στροφή προς την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου έγινε τις τελευταίες δεκαετίες, η ιστορία τους ξεκινά 160 περίπου χρόνια πριν, όταν ο J.W Ritter έθετε τις βάσεις για την κατανόηση του ηλεκτρισμού.

Το 1800 οι Nicholson και Carlisle περιέγραψαν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, δηλαδή τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος.

Λίγα χρόνια αργότερα ο Sir William Grove, στην προσπάθειά του να αποδείξει ότι εφόσον με την ηλεκτρόλυση γίνεται η διάσπαση του νερού στα συστατικά του θα ισχύει και το αντίστροφο, κατασκεύασε ένα κελί με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και ηλεκτρολύτη θεικού οξέος. Η εφεύρεσή του ήταν επιτυχής και προώθησε την κατανόηση των εννοιών της διατήρησης της ενέργειας και της αντιστρεψιμότητας.

Το 1889 για πρώτη φορά αναφέρεται ο όρος «κυψελίδα καυσίμου» από τους Langer και Mond, οι οποίοι παρήγαγαν ρεύμα 6 A/ft^2 με δυναμικό $V=0,73\text{V}$ σε κελί υδρογόνου-οξυγόνου.

Τα στοιχεία των κυψελίδων καυσίμου (ηλεκτρόδια, ηλεκτρολύτης, ανιόντα, κατιόντα) προσδιορίστηκαν από τον Friedrich Wilhelm Ostwald το 1893, ο οποίος κατάφερε να περιγράψει τη λειτουργία των κελιών καυσίμου συμβάλλοντας ουσιαστικά σε μελλοντικές έρευνες.

Τον 20° αιώνα ο Francis Thomas Bacon κατάφερε μετά από σειρά πειραμάτων να καταλήξει στη χρήση κυψελίδων καυσίμου με ηλεκτρολύτη το καυστικό κάλιο KOH, που είναι μη διαβρωτικό για τα ηλεκτρόδια.

Στη δεκαετία του 1960 η αεροδιαστημική υπηρεσία των ΗΠΑ (NASA) επιχείρησε να αναπτύξει συστήματα κυψελίδων για την πρώτη αποστολή στο διάστημα. Οι κυψελίδες θεωρήθηκαν οι καταλληλότερες για το σκοπό αυτό, έπειτα από την απόρριψη των μπαταριών και των φωτοβολταϊκών λόγω μεγέθους και βάρους. Τα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου ήταν από τη μια η δυνατότητα των διαστημικών σκαφών να μεταφέρουν υδρογόνο και οξυγόνο και από την άλλη η κατανάλωση του παραγόμενου νερού από το πλήρωμα του σκάφους. Έπειτα από αυτό το γεγονός, η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου αναγνωρίστηκε από τη βιομηχανία ως πηγή καθαρής ενέργειας για το μέλλον.

2.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες με κριτήριο τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Τα κυριότερα είδη είναι τα εξής:

1. Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (P.E.M.F.C).
2. Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Φωσφορικού οξέος (P.A.F.C).
3. Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη (A.F.C).
4. Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (M.C.F.C).
5. Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου (S.O.F.C).

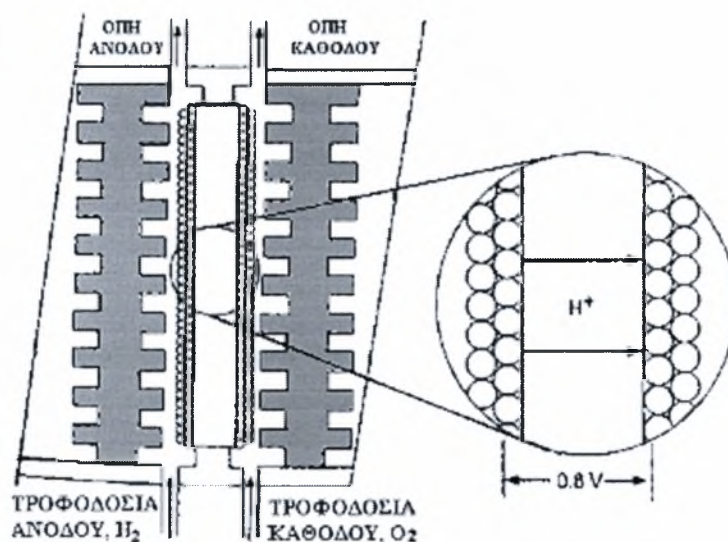
Πίνακας 2.1 Τύποι κελιών καυσίμου και χαρακτηριστικά τους.

Τύπος	Αλκαλικές	Στερεού πολυμερούς	Φωσφορικού οξέος	Τηγμένου ανθρακικού άλατος	Στερεού οξειδίου
Ακρωνύμιο	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Θερμοκρασία λειτουργίας	60-90°C	80-100°C	200 °C	650°C	800-1000°C
Απόδοση	35-40%	35-60%	35-50%	40-60%	45-60%
Ισχύς	10-100 kW	Από mW έως 500 kW	Έως 10 MW (μελλοντικά)	Έως 100 MW (μελλοντικά)	Έως 100 MW (μελλοντικά)
Εφαρμογές	Διαστημικές, αμυντικές, μεταφορές	Παραγωγή ηλεκτρισμού, συμπαγωγή, μικρές φορητές εφαρμογές,	Παραγωγή ηλεκτρισμού, συμπαγωγή	Παραγωγή ηλεκτρισμού, συμπαγωγή	Παραγωγή ηλεκτρισμού, συμπαγωγή

- **Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane-P.E.M.F.C)**

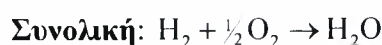
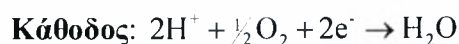
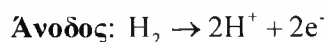
Στο συγκεκριμένο τύπο, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό πολυμερές πάνω στο οποίο μετακινούνται τα πρωτόνια. Λόγω του στερεού και ακινητοποιημένου ηλεκτρολύτη, αυτός ο τύπος κελιού καυσίμου είναι εξαιρετικά απλός. Σαν καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο λευκόχρυσος (Pt), το κόστος του οποίου είναι μεν μεγάλο, αλλά λόγω της μικρής ποσότητας που χρησιμοποιείται, τον καθιστά προσιτό. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λειτουργεί αυτό το είδος κελιού είναι περίπου 60 με 120°C.

Η μεγάλη διάρκεια ζωής του, που ανέρχεται στις 100,000 ώρες λειτουργίας, το μικρό κόστος λειτουργίας του καθώς και το γεγονός ότι δεν επηρεάζεται από το διοξείδιο του άνθρακα είναι ορισμένα από τα πλεονεκτήματά του. Παράλληλα όμως παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, τα κυριότερα από τα οποία είναι το υψηλό κόστος της μεμβράνης και η δηλητηρίαση των ηλεκτροκαταλυτών.



Σχήμα 2.1 Διατομή κυψελίδας τύπου PEFC [26].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος είναι:

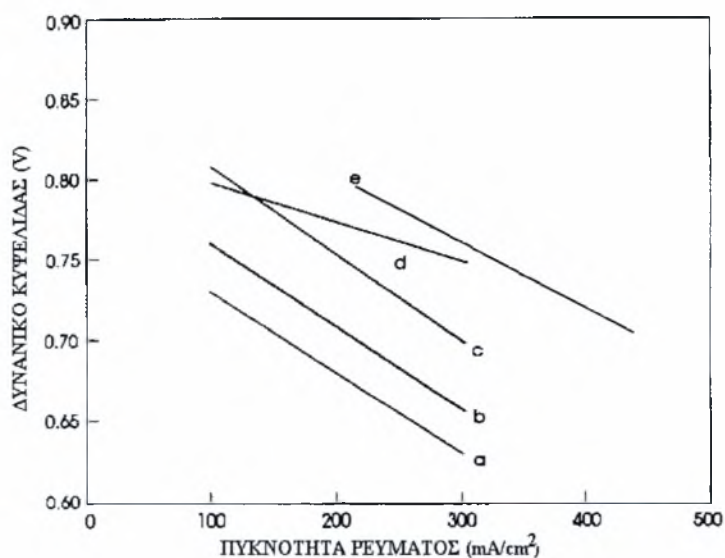


- **Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως
(Phosphoric Acid Fuel Cell-P.A.F.C)**

Ο ηλεκτρολύτης του P.A.F.C είναι υγρό διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% σε φορέα καρβιδίου του πυριτίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας του κυμαίνεται περίπου στους 200 με 220°C, ενώ έχει ικανότητα παραγωγής ισχύος που ξεπερνά τα 200 kW. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ είναι κακός αγωγός ιόντων και το μονοξείδιο του άνθρακα δηλητηριάζει τον καταλύτη της ανόδου.

Το κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με αποδόσεις περίπου 40%, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό του ατμού που παράγεται κατά τη λειτουργία του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου (περίπου 85%) χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η βελτίωση που σημειώθηκε στις αποδόσεις της κυψελίδας τύπου PAFC, από το 1977 έως και το 1992, με καύσιμο τροφοδοσίας το υδρογόνο.

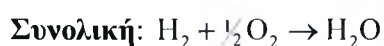
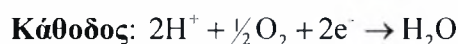
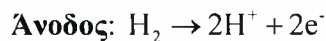


Σχήμα 2.2 Η εξέλιξη στις αποδόσεις μιας κυψελίδας τύπου PAFC, με καύσιμο H₂.

- 1977, 190°C, 3 atm, με επίστρωση Pt 0.75 mg/cm² σε κάθε ηλεκτρόδιο [27]
- 1981, 190°C, 3.4 atm, με επίστρωση Pt στην κάθοδο 0.5 mg/cm² [28]
- 1981, 205°C, 6.3 atm, με επίστρωση Pt στην κάθοδο 0.5 mg/cm² [28]
- 1984, 205°C, 8 atm, μη καθορισμένη επίστρωση ηλεκτροκαταλύτη [29]
- 1992, 205°C, 8 atm, 0,929 m², μικρή συστοιχία, 200 ώρες, μη καθορισμένη επίστρωση ηλεκτροκαταλύτη [30].

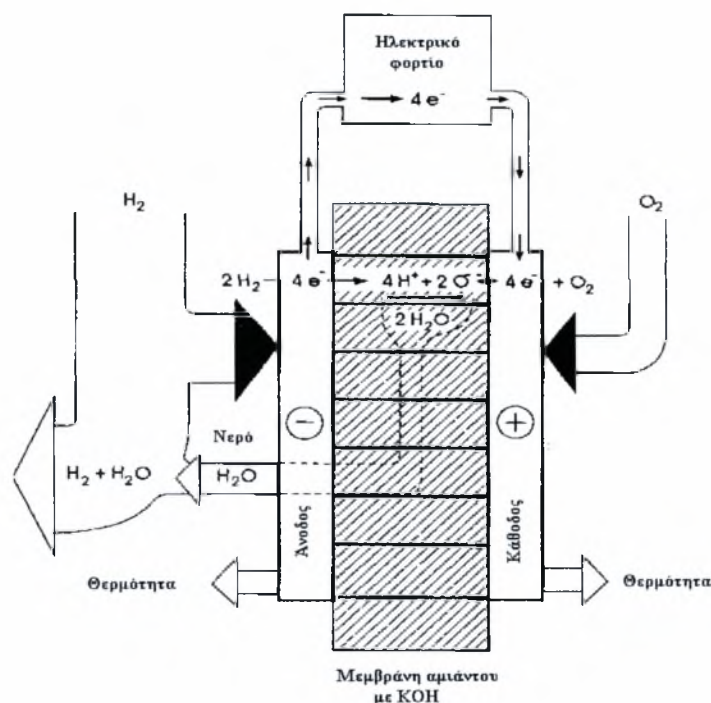
Το βασικό πλεονέκτημα αυτού του είδους κυψελίδων είναι ότι μπορούν να λειτουργήσουν με καύσιμο το υδρογόνο, ενώ το τελευταίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μη καθαρή μορφή. Παρόλα αυτά, το μεγάλο μέγεθος και το βάρος τους, συμπεριλαμβανομένου και του υψηλού κόστους του λευκόχρυσου ως καταλύτη, αποτελούν ορισμένα από τα μειονεκτήματά τους.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



- **Αλκαλικό Στοιχείο Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell-A.F.C)**

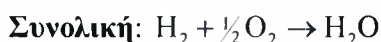
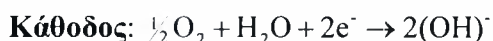
Το A.F.C χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη από διάλυμα KOH, η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία κυμαίνεται από 50 έως 260°C. Για την αντίδραση στην άνοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο νικελίου (Ni), ενώ στην κάθοδο ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt). Οι αποδόσεις που παρουσιάζει το A.F.C ξεπερνάνε το 70%, ενώ κάποιες τυπικές τιμές παραγόμενης ισχύος κυμαίνονται από 300 W έως 50 kW.



Σχήμα 2.3 Κυψελίδα καυσίμου τύπου AFC με στατικό ηλεκτρολύτη [26].

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν αυτού του είδους τα κελιά είναι η αδυναμία λειτουργίας τους με παρουσία ακόμη και μικρών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα, αφού αυτό αντιδρά με τον αλκαλικό ηλεκτρολύτη.

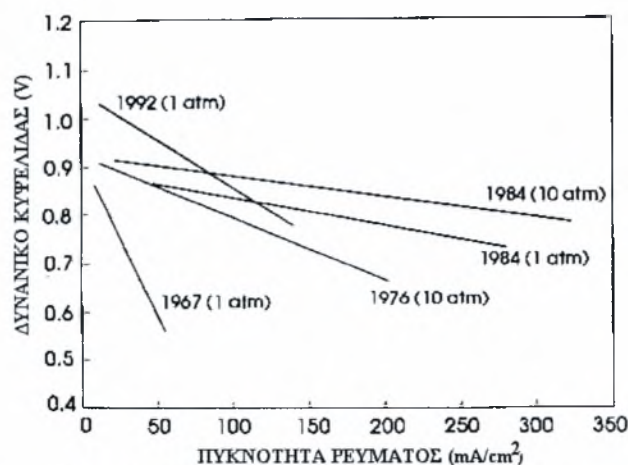
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



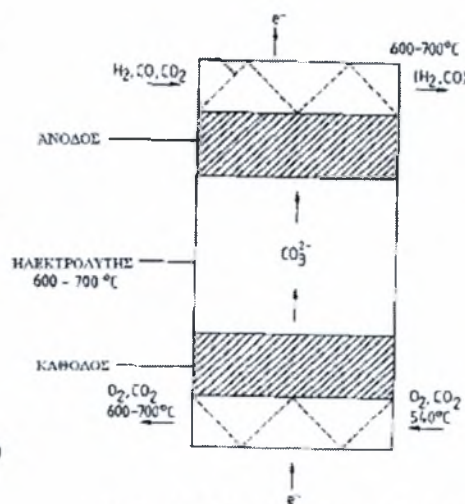
- **Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell-M.C.F.C)**

Τα M.C.F.Cs χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη τετηγμένων ανθρακικών αλάτων (LiKCO_3) και παρουσιάζουν την ιδιαιτερότητα να χρειάζονται το διοξείδιο του άνθρακα του αέρα για να λειτουργήσουν. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, περίπου 650°C , χρησιμοποιείται ως καταλύτης το νικέλιο που είναι σχετικά οικονομικό. Οι αποδόσεις ενός τέτοιου κελιού φτάνουν το 60% και με συμπαραγωγή το 85%.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή που σημειώθηκε στις αποδόσεις της κυψελίδας τύπου MCFC, από το 1967 έως και το 1992.



Σχήμα 2.4 Εξέλιξη της απόδοσης κυψελίδων τύπου MCFCs σε αναμορφωμένα αέρια [26].

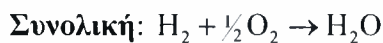
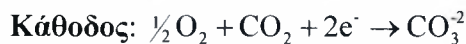
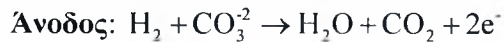


Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση μιας κυψελίδας τύπου MCFC [26].

Βασικό πλεονέκτημα των MCFCs είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής τους που φτάνει τις 40.000 ώρες καθώς και η δυνατότητα χρήσης των περισσότερων διαθέσιμων καυσίμων. Βέβαια το μικρό κόστος τους υποσκελίζεται από το πρόβλημα της διάβρωσης

των τμημάτων τους, που ευνοείται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα την πιθανή καταστροφή των εξαρτημάτων.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

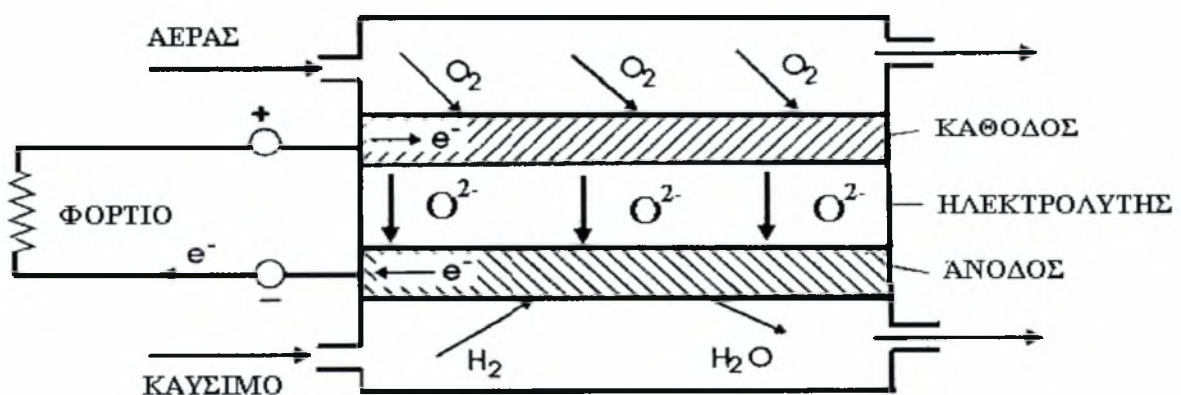
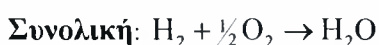
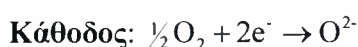
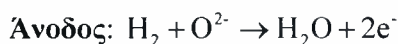


- **Ηλεκτροχημικό Στοιχείο Καυσίμου Ηλεκτρολύτη Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell-S.O.F.C)**

Ο ηλεκτρολύτης των SOFCs είναι σε στερεή μορφή και ως καύσιμο μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι υδρογονάνθρακες. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα αγγίζοντας και τους 1000°C. Οι αποδόσεις που παρουσιάζουν είναι υψηλές, ενώ είναι δυνατή η παραγωγή ενέργειας 1 kW σε ένα μικρών διαστάσεων S.O.F.C.

Βασικά πλεονεκτήματα τους είναι η δυνατότητα αναμόρφωσης του καυσίμου προς υδρογόνο και στο εσωτερικό του στοιχείου με εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμικής ενέργειας, καθώς και η χρήση οικονομικών καταλυτών.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



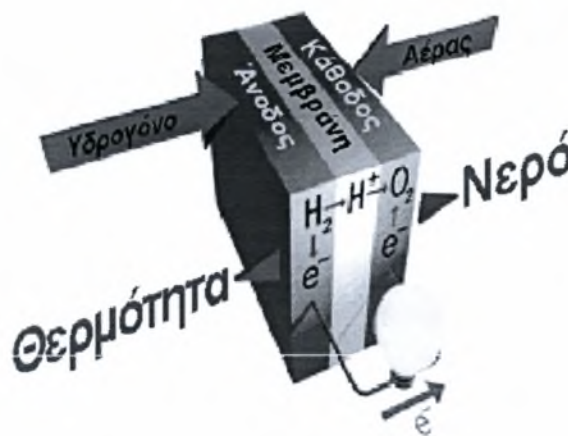
Σχήμα 2.6 Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC [26] .

2.4 Μορφολογία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου

Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου απαρτίζονται από τρία βασικά μέρη: την άνοδο, την κάθοδο, και τον ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς και οι κοινές μπαταρίες. Η ουσιαστική διαφορά τους έγκειται στο ότι οι μπαταρίες είναι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας και κατά συνέπεια περιορισμένης χρήσης λόγω της απαιτούμενης φόρτισής τους, σε αντίθεση με τις κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες αποτελούν συσκευές συνεχούς μετατροπής ενέργειας, εφόσον τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο και οξειδωτικό. Οι δε αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου είναι κατά πολύ μεγαλύτερες (~65%) συγκρινόμενες με αυτές των συμβατικών συστημάτων (~25%).

Σε μια κυψελίδα καυσίμου η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας προκύπτει από την πραγματοποίηση δύο ημι-αντιδράσεων. Ημι-αντίδραση είναι το ένα από τα δύο μέρη μιας αντίδρασης οξειδοαναγωγής, το ένα μέρος της οποίας περιλαμβάνει την απώλεια ηλεκτρονίων (ή την αύξηση του αριθμού οξείδωσης), ενώ το άλλο την απόκτηση ηλεκτρονίων (ή την μείωση του αριθμού οξείδωσης) [31]. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου επιτελείται η ημι-αντίδραση της οξείδωσης, ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου η ημι-αντίδραση της αναγωγής.

Η άνοδος τροφοδοτείται με καύσιμο, πλούσιο σε υδρογόνο, ενώ η κάθοδος με οξειδωτικό μέσο (αέρας ή οξυγόνο). Η σύνδεση των δύο αυτών ηλεκτροδίων μ' ένα εξωτερικό κύκλωμα, επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται στην άνοδο. Η διαφορά τάσης ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια είναι το αίτιο της κίνησης των ηλεκτρονίων και εκφράζει την οξείδωση του καυσίμου. Το κύκλωμα κλείνει τέλος, με τη ροή των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.7 Μορφολογία Κυψελίδας Καυσίμου [25].

Ο τύπος των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη είναι καθοριστικός παράγοντας για το σχεδιασμό μιας κυψελίδας καυσίμου.

Τα ηλεκτρόδια είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό, τα οποία επικαλύπτονται μ' ένα καταλυτικό στρώμα προκειμένου να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που επιτελούνται πάνω σε αυτά. Είναι ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγίμα υλικά, σταθερά σε οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον κι επιπλέον ηλεκτροχημικά ενεργά [32].

Ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως διαχωριστής των αντιδρώντων ανάμεσα στα δύο μέρη της κυψελίδας, μονώνει ηλεκτρονιακά τα ηλεκτρόδια, ενώ αποτελεί παράλληλα τον φορέα διέλευσης ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτρολύτες, στερεοί ή υγροί, χαρακτηρίζονται από την αμελητέα ηλεκτρονιακή, αλλά ταυτόχρονα υψηλή ιοντική τους αγωγιμότητα. Στην περίπτωση που ένας ηλεκτρολύτης επιτρέπει και τη διέλευση ηλεκτρονίων, παρεμποδίζεται η ομαλή λειτουργία του στοιχείου και κατά συνέπεια προκύπτουν προβλήματα βραχυκυκλώματος.

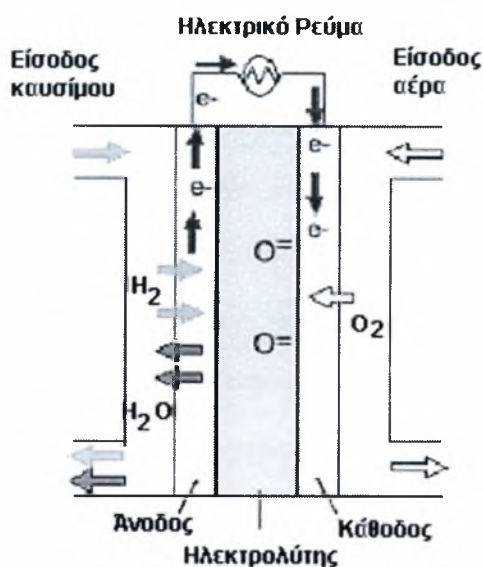
Τέλος, η φύση του ηλεκτρολύτη καθορίζει τις συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου και κατά συνέπεια τον τύπο του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

2.5 Φυσιολογία ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου

Η συνολική χημική αντίδραση που επιτελείται σε μια κυψελίδα καυσίμου αποτελεί όπως είδαμε το άθροισμα των δύο ημι-αντιδράσεων που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια. Εάν για παράδειγμα χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο υδρογόνο, αέρας ως οξειδωτικό και ζirkονία (ZrO_2) σταθεροποιημένη με ύττρια ως ηλεκτρολύτης, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Κινούσα δύναμη για την αυθόρμητη μεταφορά ιόντων O^{2-} διαμέσου του ηλεκτρολύτη, από την κάθοδο όπου σχηματίζονται προς την άνοδο είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του O^{2-} στις δύο αυτές διεπιφάνειες [33]. Το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο) προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από την κάθοδο και στη συνέχεια το σχηματιζόμενο ιόν διαχέεται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο.



Σχήμα 2.8 Αρχή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου [32].

Εκεί αντιδρά με το καύσιμο και αποδίδει τα προσληφθέντα ηλεκτρόνια. Αυτά οδηγούνται έπειτα σε κάποιο συλλέκτη ηλεκτρικού ρεύματος (Current Collector). Εφόσον τα τμήματα της κυψελίδας τροφοδοτούνται διαρκώς με καύσιμο και οξειδωτικό και το εξωτερικό κύκλωμα είναι κλειστό με κάποιο εξωτερικό φορτίο αντίστασης (R_{ex}), προκειμένου να επιτευχθεί ο κύκλος των ηλεκτρονίων, η παραπάνω κατευθυνόμενη κίνηση θα συνεχίζεται επ' αόριστον.

2.6 Θερμοδυναμική ανάλυση

Όπως είναι γνωστό, το έργο μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε θερμότητα, ενώ η θερμότητα μπορεί να μετατραπεί σε έργο μόνο με τη βοήθεια ειδικών διατάξεων, που ονομάζονται θερμικές μηχανές. Σε μια θερμική μηχανή το κλάσμα της θερμότητας που μετατρέπεται σε έργο αποτελεί το μέτρο της απόδοσης της θερμικής μηχανής και ονομάζεται θερμική απόδοση [34].

Γενικά, η απόδοση εκφράζεται από την επιθυμητή έξοδο και την απαιτούμενη είσοδο ως εξής:

$$\text{Απόδοση} = \frac{\text{επιθυμητή έξοδος}}{\text{απαιτούμενη είσοδος}}$$

Στις θερμικές μηχανές το καθαρό έργο εξόδου είναι η επιθυμητή έξοδος. Η δε απαιτούμενη είσοδος δίνεται από την ποσότητα θερμότητας που προσδίδεται στο ρευστό λειτουργίας. Συνεπώς, η θερμική απόδοση μιας μηχανής θα μπορούσε να δοθεί ως εξής:

Θερμική Απόδοση = καθαρό έργο που παράγεται / ολική θερμότητα που παρέχεται

ή

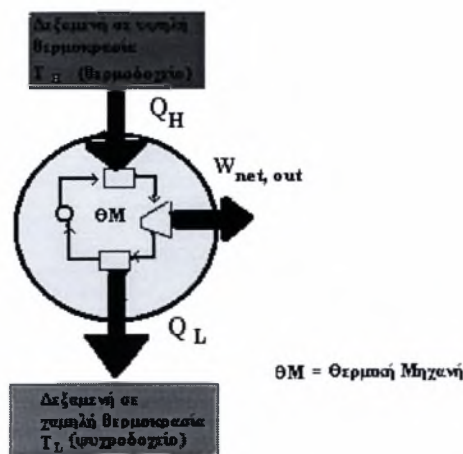
$$\eta_{th} = W_{net,out} / Q_{in} = 1 - (Q_{out} / Q_{in}) \quad (2.4)$$

εφόσον

$$W_{net,out} = Q_{in} - Q_{out} \quad (2.5)$$

όπου Q_{in} : η ολική θερμότητα που παράγεται από την καύση και

W_{net} : το καθαρό παραγόμενο έργο.



Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση μιας θερμικής μηχανής.

Οι κυκλικές διεργασίες (οι διεργασίες στις οποίες στο τέλος κάθε κύκλου το ρευστό λειτουργίας επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση) όπως είναι οι θερμικές μηχανές, λειτουργούν μεταξύ του θερμοδοχείου που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία T_H και του ψυχοδοχείου που βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία T_L (Σχήμα 2.9).

Ως Q_H ορίζεται το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται μεταξύ της κυκλικής διάταξης και του θερμοδοχείου που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία (T_H) και Q_L το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται μεταξύ της κυκλικής διάταξης και του ψυχοδοχείου που βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία (T_L). Έτσι, η θερμική απόδοση για οποιαδήποτε θερμική μηχανή ορίζεται ως ακολούθως :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (2.6)$$

και είναι πάντα μικρότερη από τη μονάδα.

Μια θερμική μηχανή η οποία λειτουργεί σύμφωνα με τον αντιστρεπτό κύκλο του Carnot ονομάζεται θερμική μηχανή Carnot. Ο αντιστρεπτός κύκλος του Carnot αποτελείται από τέσσερις αντιστρεπτές διεργασίες, οι δύο εκ των οποίων είναι ισόθερμες

και οι άλλες δύο αδιαβατικές. Η θερμική απόδοση της μηχανής του Carnot, όπως και οποιασδήποτε άλλης αντιστρεπτής θερμικής μηχανής, δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.7)$$

Αυτή είναι και η μέγιστη απόδοση μιας θερμικής μηχανής, η οποία λειτουργεί μεταξύ δυο δεξαμενών με θερμοκρασίες T_H και T_L .

Οι θερμικές αποδόσεις των διατάξεων παραγωγής έργου είναι εντυπωσιακά χαμηλές. Ένας συνηθισμένος βενζινοκινητήρας έχει συντελεστή απόδοσης περίπου 25%, κάτι που σημαίνει ότι ο κινητήρας μετατρέπει περίπου το 25% της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε έργο. Η απόδοση αυτή αυξάνεται περίπου στο 35% για τους πετρελαιοκινητήρες και τους αεροστροβίλους και στο 50% για τις μονάδες παραγωγής ισχύος με υδρατμό.

Σε μια **κυψελίδα καυσίμου** ο θερμοδυναμικός συντελεστής, ή αλλιώς ο **βαθμός απόδοσης ορίζεται ως το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί να αποδώσει ως ηλεκτρική**, την απόδοση δηλαδή της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Ως γνωστό, το ολικό αντιστρεπτό έργο που αποδίδεται από μια χημική αντίδραση ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) και περιλαμβάνει όλα τα είδη έργου (ηλεκτρικό, μηχανικό, μεταβολής όγκου, κτλ). Εφόσον στην περίπτωση των κυψελίδων δεν υφίσταται έργο ογκομεταβολής ($p\Delta V$), ισχύει :

$$- \Delta G = W_{rev} \quad (2.8)$$

όπου W_{rev} είναι το συνολικό έργο που παράγεται από την αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Όπως είδαμε παραπάνω, η συνολική αντίδραση σε μια κυψελίδα αποτελείται από δυο επιμέρους ημι-αντιδράσεις, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} . Το V_{rev} είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας και αντιστοιχεί στην ολική αντίδραση οξειδοαναγωγής που αναπτύσσεται σε μια κυψελίδα σε συνθήκες αντιστρεπτότητας. Επομένως, το ηλεκτρικό έργο που παράγεται κατά την κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού V_{rev} στα ηλεκτρόδια, εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$-W_{el} = n_e F V_{rev} \quad (2.9)$$

όπου, n_e είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και F η σταθερά του Faraday ($= 96484.6 \text{ Cb/mol}$)

Θεωρώντας ότι το συνολικό έργο που παράγεται είναι το παραπάνω, θα ισχύει

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \Rightarrow -\Delta G = n_e F V_{\text{rev}} \quad (2.10)$$

όπου E_0 το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

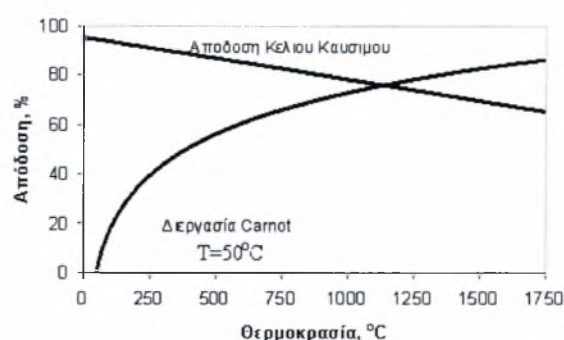
Συνεπώς, υπό συνθήκες αντιστρεπτότητας η μέγιστη απόδοση η_{max} μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική είναι 100%.

$$\eta_{\text{max}} = \frac{n_e F V_{\text{rev}}}{\Delta H} \quad (2.11)$$

όπου ΔH είναι η ολική διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων. Στην πραγματικότητα όμως ένα μέρος της ελεύθερης ενέργειας ΔG , “χάνεται” προκειμένου να υπερνικηθούν οι αναντιστρεπτότητες που οφείλονται σε αντιστάσεις στη μεταφορά του φορτίου και της μάζας, καθώς επίσης και σε αντιστάσεις ωμικής φύσεως. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση της τάσης λειτουργίας. Έτσι ο πραγματικός συντελεστής λειτουργίας θα ισούται με:

$$\varepsilon = (-n F V_{\text{cell}} / \Delta H) = (-n F V_{\text{rev}} / \Delta H) (V_{\text{cell}} / V_{\text{rev}}) \quad (2.12)$$

Μια κυψελίδα καυσίμου, εφόσον δεν υπόκειται στους περιορισμούς του Carnot, δύναται να λειτουργήσει σε αποδόσεις που κυμαίνονται άνω του 70%. Σε μια θερμική μηχανή, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης, καθώς αυξάνεται η μέγιστη θερμική απόδοση από τον κύκλο του Carnot (ιδίως μέχρι τους 1000°C), σε αντίθεση με τις κυψελίδες καυσίμου όπου αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται σχετική μείωση της απόδοσης. Η σχετική αυτή μείωση οφείλεται στη μείωση της ενέργειας Gibbs με την επακόλουθη μείωση του μέγιστου έργου.



Σχήμα 2.10 Σύγκριση απόδοσης κελίου καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).

2.7 Ηλεκτροχημική κινητική

Ο μηχανισμός και η ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια περιγράφονται και καθορίζονται από την ηλεκτροχημική κινητική θεωρία. Δύο από τους παράγοντες που επηρεάζουν την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη είναι το είδος του τελευταίου και το καύσιμο τροφοδοσίας.

Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου επιτελείται όπως είδαμε και προηγουμένως η ημι-αντίδραση οξείδωσης του αντιδρώντος A



Ενώ, κατά την αντίθετη κατεύθυνση λαμβάνει χώρα η ημι-αντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού μέσου B προς σχηματισμό του A.



Κατά την οξείδωση του αντιδρώντος αναπτύσσεται ένα ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή ένα καθοδικό ρεύμα I_c . Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ένας από τους καίριους και καθοριστικούς παράγοντες για τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων.

Ορίζεται ως ο ρυθμός οξείδωσης ή αναγωγής μιας ημι-αντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας, εκφράζεται σε ποσότητα (ή πυκνότητα) ρεύματος κι αναφέρεται στο ρεύμα που αναπτύσσεται κατά τη συνεχή αντίδραση.

Οι ρυθμοί πραγματοποίησης των δύο ημι-αντιδράσεων είναι ίσοι στην κατάσταση ισορροπίας. Κατά συνέπεια, τα παραγόμενα ρεύματα εξισορροπούνται και λαμβάνουν αριθμητική τιμή ίση με το ρεύμα ανταλλαγής ($I_0 = I_a = I_c$).

Στην περίπτωση αυτή το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας E_0 . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το V αποτελεί το πραγματικό δυναμικό. Η απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας, μ' άλλα λόγια η διαφορά μεταξύ πραγματικού δυναμικού και δυναμικού ισορροπίας ($E - E_0$) ονομάζεται υπέρταση,

$$\eta = E - E_0 \quad (2.15)$$

Όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική και κατά συνέπεια $E > E_0$, χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική υπέρταση). Στην αντίθετη περίπτωση όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, κι άρα $E < E_0$, η υπέρταση χαρακτηρίζεται ως καθοδική [35].

Γενικά, η ΗΕΔ ενός στοιχείου εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των ιόντων και τις πιέσεις των αερίων. Επομένως, οι τιμές της ΗΕΔ παρέχουν έναν τρόπο μέτρησης των συγκεντρώσεων ιόντων. Για παράδειγμα, η λειτουργία ενός πεχάμετρου στηρίζεται στις μεταβολές της ΗΕΔ ενός στοιχείου με τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου. Ο συσχετισμός των τιμών ΗΕΔ ενός στοιχείου για διάφορες συγκεντρώσεις ιόντων και διάφορες πιέσεις αερίων με πρότυπα δυναμικά ηλεκτρονίων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω μιας εξίσωσης, που διατύπωσε πρώτος ο Γερμανός χημικός Walther Nerst [31].

Θεωρώντας λοιπόν ότι έχουμε την εξής συνολική αντίδραση:



εφαρμογή της εξίσωσης του Nerst, δίνει σε αυτή την περίπτωση:

$$E = E_0 - \frac{RT}{Fn_e} \ln \frac{P^m P^n}{P^a P^b} \quad (2.17)$$

όπου, P_A και P_B : είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων ενώ

P_N και P_M : οι μερικές πιέσεις των προϊόντων

n_e : ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων και

F : η σταθερά του Faraday.

Μια άλλη θεμελιώδης σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, η εξίσωση των Butler-Volmer, εκφράζει την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο, συναρτήσει της υπέρτασης και έχει την εξής μορφή [36]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.18)$$

όπου, I_0 : είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

α_a : ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

α_c : ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

η : η υπέρταση

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων και

T : η απόλυτη θερμοκρασία

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί έναν συνδυασμό του αναγωγικού (αριστερός όρος της παρένθεσης) και του οξειδωτικού σκέλους της διεργασίας (δεξιός όρος της παρένθεσης). Ο αναγωγικός όρος θεωρείται αμελητέος στην περίπτωση ανοδικών υπερτάσεων και κατά συνέπεια η διεργασία περιγράφεται από την οξειδωτική αντίδραση (την αντίδραση της ανόδου). Αντιθέτως, στην περίπτωση καθοδικών υπερτάσεων, η διεργασία περιγράφεται από την αντίδραση του ηλεκτροδίου της καθόδου.

Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας. Οι τιμές τους καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρά, χημικών βημάτων. Ο προσδιορισμός τους γίνεται από τις εξής σχέσεις [34]

$$\alpha_a = (\gamma_a / v) + r - r\beta \quad (2.19)$$

$$\alpha_c = (\gamma_c / v) + r\beta \quad (2.20)$$

όπου

γ_c : είναι ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται πριν το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

γ_a : ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται μετά το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

β : ο συντελεστής μεταφοράς φορτίων

r : ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται στο ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

v : ο αριθμός των επαναλήψεων του ρυθμο-ρυθμιστικού βήματος προκειμένου να συμπληρωθεί ένας κύκλος αντίδρασης.

Σε μια αντίδραση ο συνολικός αριθμός των μεταφερόμενων φορτίων , n , δίνεται από τη σχέση

$$n = \gamma_a + \gamma_c + r v \quad (2.21)$$

Συνδυασμός των τριών παραπάνω σχέσεων δίνει:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{rv} \quad (2.22)$$

Ο όρος της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 στην εξίσωση Butler-Volmer είναι ιδιαίτερα σημαντικός, καθώς αποτελεί μέτρο της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-ηλεκτροδίου-αέριας φάσης για μια ηλεκτρο-καταλυτική αντίδραση. Η τιμή του κυμαίνεται από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες τιμές. Μεγάλες τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής συνεπάγεται μικρή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου. Εάν για παράδειγμα έχουμε παραγωγή υδρογόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια η τιμή του I_0 λαμβάνει τιμές από $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ για έναν καλό ηλεκτρολύτη (π.χ. λευκόχρυσο) έως $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ για ένα ηλεκτρόδιο που περιέχει μόλυβδο.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους:

- α) τη φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες, μέγεθος κόκκων κ.λ.π.)
- β) την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη
- γ) τη σύσταση της αέριας φάσης που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο
- δ) τη θερμοκρασία λειτουργίας και τέλος
- ε) την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται σε οριακές μορφές μέσω των οποίων καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των α_a , α_c και I_0 . Όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ μεγάλη ($\eta > 120 \text{ mV}$) και ισχύει ότι $\eta_{act} \gg RT$, το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Η πυκνότητα ρεύματος τότε είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + \log I \quad (2.23)$$

όπου για καθοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = 2.303 R T \log I_0 / \alpha n F \text{ και } b = -2.303 RT / \alpha n F$$

ενώ για ανοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = -2.303 R T \log I_0 / (1-\alpha) n F \text{ και } b = 2.303 RT / (1-\alpha) N f$$

Αντιθέτως, όταν η τιμή της υπέρτασης είναι πολύ μικρή ($\eta < 10\text{mV}$) έτσι ώστε $\eta_{\text{act}} \ll RT/F$, τότε μετά από ανάπτυξη Taylor των εκθετικών όρων της εξίσωσης Butler-Volmer, και παράλειψη (ως αμελητέων) των όρων δεύτερης τάξης και πάνω, προκύπτει η εξής σχέση:

$$I = I_0 (\alpha_a + \alpha_c) F \eta / R T \quad (2.24)$$

όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης.

Η περιοχή στην οποία ισχύει η εξίσωση αυτή ονομάζεται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler-Volmer, καθώς μεταξύ των I και η υπάρχει αναλογία αντίστοιχη προς το νόμο του Ohm.

Αν το άθροισμα συντελεστών μεταφοράς ($\alpha_a + \alpha_c$) είναι γνωστό, τότε μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής από την κλίση των διαγραμμάτων $\log i$ vs η .

Στις κυψελίδες καυσίμου, λόγω του ότι η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία δύναται να περιγραφεί από τον αναγωγικό όρο της εξίσωσης Butler-Volmer, επιλύοντας ως προς την υπέρταση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

2.8 Το φαινόμενο της υπέρτασης

Οι αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά τη μεταφορά μάζας προς τα ηλεκτρόδια, κατά τη μεταφορά φορτίου καθώς και στις ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως αποτελούν την αιτία απόκλισης του πραγματικού δυναμικού από το μέγιστο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Αυτές οι αναντιστρεπτότητες εκφράζονται ποσοτικά από την υπέρταση μέσω της σχέσεως που συναντήσαμε και παραπάνω:

$$\eta = E - E_0 \quad (2.25)$$

όπου E_0 : το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και

E : του δυναμικού του ηλεκτρικού στοιχείου όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα.

Η υπέρταση λοιπόν, μπορεί να εκληφθεί ως άθροισμα των εξής επιμέρους όρων:

- α) της υπέρτασης ενεργοποίησης
- β) της ωμικής υπέρτασης και
- γ) της υπέρτασης συγκέντρωσης.

Συνεπώς,

$$\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}} \quad (2.26)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act} οφείλεται στις αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια. Μ' άλλα λόγια, σχετίζεται με το ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μια ομοιότητα μεταξύ χημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι ότι και στις δύο εμπλέκεται μια ενέργεια ενεργοποίησης την οποία θα πρέπει να υπερβούν τα αντιδρώντα. Στην περίπτωση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με ενέργεια ενεργοποίησης $E_{\text{act}} > 50-100 \text{ mV}$ η πτώση τάσης εξαιτίας της υπέρτασης ενεργοποίησης εκφράζεται από την ημι-εμπειρική εξίσωση Tafel.

Η ωμική υπέρταση, η_{ohm} λαμβάνει χώρα λόγω της ηλεκτρονιακής αντίστασης των ηλεκτροδίων, της αντίστασης επαφών και της ιοντικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Οι κύριες ωμικές απώλειες διαμέσου του ηλεκτρολύτη περιορίζονται, αυξάνοντας την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Εφόσον τόσο ο ηλεκτρολύτης, όσο και τα ηλεκτρόδια μιας κυψελίδας καυσίμου υπακούουν στο νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν μέσω της εξίσωσης:

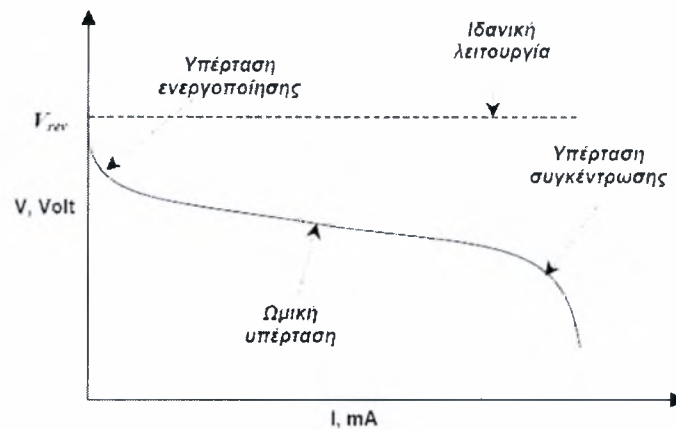
$$E_{\text{ohm}} = iR \quad (2.27)$$

όπου i : είναι το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα και

R : η ολική αντίσταση της κυψελίδας, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρονιακών, ιοντικών αντιστάσεων και αντιστάσεων επαφών.

Τέλος, η υπέρταση συγκέντρωσης η_{conc} , προκύπτει από την αντίσταση μεταφοράς μάζας προς την περιοχή όπου πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου. Καθώς ένα αντιδρών καταναλίσκεται μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο, υπάρχει απώλεια δυναμικού εξαιτίας της ανικανότητας του περιβάλλοντος υλικού να διατηρήσει την αρχική συγκέντρωση της κύριας μάζας του ρευστού. Πολλαπλές διεργασίες μπορούν να συνεισφέρουν στην υπέρταση συγκέντρωσης, όπως: η αργή διάχυση της αέριας φάσης στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διαλυτότητα/δυσδιαλυτότητα αντιδρώντων και προϊόντων μέσα και έξω από τον ηλεκτρολύτη, ή η διάχυση αντιδρώντων και προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την πλευρά της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η αργή μεταφορά αντιδρώντων και προϊόντων

προς και από τη πλευρά της ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι ο κυριότερος παράγοντας συνεισφοράς στην υπέρταση συγκέντρωσης.



Σχήμα 2.11 Χαρακτηριστική καμπύλη τάσης ρεύματος.

2.9 Η πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου

Όπως είδαμε παραπάνω, το πραγματικό δυναμικό μιας κυψελίδας καυσίμου αποκλίνει από το δυναμικό ισορροπίας εξαιτίας των απωλειών που προκύπτουν από τις αναντιστρεπτότητες της διεργασίας. Η απόκλιση αυτή εκφράζεται από τα τρία παραπάνω είδη υπερτάσεων, την υπέρταση ενεργοποίησης, την ωμική υπέρταση και την υπέρταση συγκέντρωσης.

Η λειτουργικότητα μιας κυψελίδας καυσίμου περιγράφεται συνήθως στα διαγράμματα Τάσης-Έντασης, τα οποία συνοδεύονται ως επί το πλείστον από έναν δεύτερο y-άξονα, ο οποίος δείχνει την ισχύ P της κυψελίδας.

$$P = IV_{\text{ext}} = I^2 R \quad (2.28)$$

Θεωρητικές αναλύσεις έχουν δείξει ότι η θεωρητική ΗΕΔ (δυναμικό ανοικτού κυκλώματος) μιας κυψελίδας χαμηλής κυρίως θερμοκρασίας είναι αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη πειραματική, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη πτώση. Στο Σχήμα 2.11 παρατηρούμε ότι η τάση της κυψελίδας βαίνει διαρκώς ελαττούμενη από την μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό της κυψελίδας (V_{rev}) καθώς το ρεύμα που τη διαρρέει αυξάνεται.

Σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση της τάσης, η οποία σχετίζεται με την ευχέρεια των ηλεκτροδίων να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή υπέρτασης

ενεργοποίησης. Η παρατηρούμενη πτώση τάσης εκφράζει την υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία συνδέεται άμεσα με το ρεύμα ανταλλαγής I_0 της εξίσωσης Butler-Volmer. Ο υπολογισμός της πτώσης τάσης υπολογίζεται μέσω της παρακάτω τροποποιημένης μορφής της εξίσωσης Butler-Volmer:

$$\eta_{act} = A \ln(I / I_0) , \text{ και ισχύει για } I > I_0 \quad (2.29)$$

όπου A : σταθερά η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας και από τα ηλεκτρόδια.

Υψηλές τιμές του I_0 συνεπάγονται ευκολότερη μετακίνηση ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη, καθώς η επιφάνεια των ηλεκτροδίων εμφανίζεται ιδιαίτερα ενεργή. Κατά συνέπεια, αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο αφού καθορίζει την απόδοση μιας κυψελίδας μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Αύξηση του I_0 επιτυγχάνεται με ποικίλους τρόπους όπως:

- α) με αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης λειτουργίας
- β) με χρήση πιο δραστικών καταλυτών
- γ) με αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.

Η επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης εμφανίζεται εντονότερη στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας και σε εκείνες όπου το καύσιμο τροφοδοσίας είναι κάποιο υγρό (π.χ. μεθανόλη ή αιθανόλη).

Σε ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρείται μια γραμμική μείωση της τάσης της κυψελίδας καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Πρόκειται για την περιοχή της ωμικής υπέρτασης κατά την οποία η μεταβολή του δυναμικού καθορίζεται από την αντίσταση κυρίως στη διέλευση φορτίων (ιόντων) αλλά και ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων στη διέλευση ηλεκτρονίων. Η παρατηρούμενη πτώση τάσης είδαμε και παραπάνω ότι υπολογίζεται από το νόμο του Ohm:

$$\eta_{ohm} = iR_{Ohm} \quad (2.30)$$

όπου i είναι η πυκνότητα ρεύματος και R_{Ohm} η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, η οποία περιλαμβάνει τις ηλεκτρονιακές και ιοντικές αντιστάσεις και μπορεί να υπολογισθεί ως εξής:

$$R_{Ohm} = (r_{anode}/G_{anode}) + (r_{electrolyte}/G_{electrolyte}) + (r_{cathode}/G_{cathode}) \quad (2.31)$$

όπου Γ_{anode} , $\Gamma_{\text{electrolyte}}$ και Γ_{cathode} αναφέρονται στο πάχος της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου αντίστοιχα, ενώ τα G_{anode} και G_{cathode} στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και $G_{\text{electrolyte}}$ στην ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Μπορεί να μετρηθεί με την τεχνική της διακοπής του ρεύματος (*current interruption technique*) και με τη βοήθεια ενός παλμογράφου.

Η ωμική υπέρταση επιδρά σημαντικά σε όλους τους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Ο περιορισμός της μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- α) με χρήση ηλεκτροδίων υψηλής αγωγιμότητας
- β) με χρήση κατάλληλων υλικών
- γ) με καλό σχεδιασμό των διατάξεων διασυνδέσεων
- δ) με περιορισμό του πάχους του ηλεκτρολύτη.

Τέλος, σε πολύ υψηλά ρεύματα ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, ώστε να μην καθίσταται εφικτή η επαρκής τροφοδοσία των ηλεκτροδίων με αντιδρώντα από την αέρια φάση. Ως επακόλουθο, εμφανίζονται φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας που με τη σειρά τους επιδρούν στην απόδοση της κυψελίδας. Πιο συγκεκριμένα, είναι εμφανές ότι τόσο η συγκέντρωση του οξυγόνου όσο και η συγκέντρωση του υδρογόνου, μειώνεται κατά τη λειτουργία της κυψελίδας. Η μείωση αυτή, η οποία εξαρτάται από την παραγόμενη ποσότητα ρεύματος καθώς και από άλλους φυσικούς παράγοντες που σχετίζονται με την κυκλοφορία οξειδωτικού και καυσίμου, επιφέρει ελάττωση των μερικών πιέσεων οξυγόνου και υδρογόνου. Αυτή με τη σειρά της προκαλεί σημαντική πτώση του δυναμικού και ονομάζεται όπως είδαμε υπέρταση συγκέντρωσης. Ο δε υπολογισμός της γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Nerst.

Η πυκνότητα ρεύματος I λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή της όταν ο ρυθμός τροφοδοσίας είναι ιδιαίτερα υψηλός (μηδενική συγκέντρωση αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $C_s = 0$) και η αντίστοιχη πίεση προσεγγίζει την τιμή μηδέν.

Έστω P_1 η πίεση όταν το ρεύμα μηδενίζεται. Εφόσον η πίεση ακολουθεί γραμμική πτώση, η πίεση P_2 για κάθε ρεύμα δίνεται από τη σχέση:

$$P_2 = P_1 (1 - I / I_1) \quad (2.32)$$

Η εξίσωση του Nerst λαμβάνει τότε την εξής μορφή:

$$\eta_{\text{conc}} = - B \ln (1 - (I / I_1)) \quad (2.33)$$

όπου B : σταθερά που εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας και από τα αντιδρώντα.



Μέσω της παραπάνω θεωρητικής προσέγγισης υπολογίζεται η πτώση τάσης που οφείλεται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Παρουσιάζει όμως, πολλές αδυναμίες, ιδίως στην περίπτωση όπου τα ρεύματα τροφοδοσίας της κυψελίδας δεν αποτελούνται από καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο. Μια αρκετά καλή εμπειρική προσέγγιση επιτυγχάνεται με χρήση της εξής σχέσεως:

$$\eta_{\text{conc}} = m \exp(-nI) \quad (2.34)$$

όπου, m : σταθερά που συνήθως λαμβάνει την τιμή $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{mA}$ και

n : σταθερά που συνήθως λαμβάνει την τιμή $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$.

2.10 Πεδία εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου

2.10.1 Κυψελίδες καυσίμου για κινητές εφαρμογές

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας γίνεται προσπάθεια χρήσης μορφών ενέργειας που θα προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Έτσι και η διεθνής αυτοκινητοβιομηχανία έχει στραφεί προς αυτή την κατεύθυνση και καταβάλλει προσπάθεια να βελτιώσει τα συστήματα ενεργειακής μετατροπής για την κίνηση των μέσων οδικής μεταφοράς. Οι προσπάθειες αυτές προσανατολίζονται στις νέες τεχνολογίες κίνησης, στις οποίες συγκαταλέγονται και οι κυψελίδες καυσίμου.

Λόγω των νόμων που έχουν θεσπιστεί, η ευρωπαϊκή ένωση κατασκευαστών αυτοκινήτων (ACEA) καλείται να μειώσει την κατανάλωση καυσίμου των νέων οχημάτων μέχρι το 2008, καθιστώντας έτσι επιτακτική τη στροφή προς την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Τα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψελίδες υπερτερούν σε σύγκριση με αυτά των μηχανών εσωτερικής καύσης, τόσο ως προς την απόδοση και τη μηχανική τους απλότητα, όσο και ως προς το μειωμένο θόρυβο και τη λιγότερη συντήρηση που απαιτούν.

Εκτός αυτού, η τροφοδοσία τους με καύσιμα όπως το υδρογόνο σε αέρια ή υγρή μορφή και η μεθανόλη (άμεσα ή έμμεσα), είναι ένα ακόμη στοιχείο που προστίθεται στον κατάλογο των πλεονεκτημάτων τους, μιας και το υδρογόνο από τη μια δεν απελευθερώνει ρυπογόνες ουσίες και οι υδρογονάνθρακες από την άλλη έχουν περιορισμένες εκπομπές σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Τόσο οι ΗΠΑ και η Ιαπωνία όσο και η Ευρώπη δραστηριοποιούνται στον τομέα ανάπτυξης οχημάτων με κυψελίδες καυσίμου. Συγκεκριμένα, η αυτοκινητοβιομηχανία

της NISSAN το Μάρτιο του 2004 έκανε την είσοδό της στην αγορά της Ιαπωνίας διαθέτοντας ένα μικρό αριθμό X-Trails, οχημάτων που η λειτουργία τους βασίζεται σε κυψελίδες καυσίμου, ενώ μέχρι το 2007 προβλέπεται η επέκτασή της και στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής με οχήματα τύπου SUV. Το υψηλό κόστος της τεχνολογίας αυτής και του περιορισμένου χρόνου ζωής που αυτή προσφέρει στα οχήματα, αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες στη διεύρυνσή της. Παρ' όλα αυτά η NISSAN επιδιώκει και ευελπιστεί να αυξήσει το χρόνο ζωής αυτού του είδους των οχημάτων της σε 200.000 μίλια.

Η αυτοκινητοβιομηχανία της Ford ανακοίνωσε με τη σειρά της στις 2 Μαΐου του 2005 μια πολυετή συνεργασία με την Agua Caliente Band of Cahuilla Indians και την

Clean Cities Coachella Valley Region (C3VR) με σκοπό τη λειτουργία πέντε νέων οχημάτων τον επόμενο χρόνο στην Καλιφόρνια. Κύρια επιδίωξή της είναι η ανάπτυξη της τεχνολογίας κυψελίδων υδρογόνου για μείωση των εκπομπών και απεξάρτηση από ορυκτά καύσιμα.



Σχήμα 2.12 Ford Focus FCV-Hybrid [37].



Σχήμα 2.13 Έκδοση του Manhattan Scientifics' Hydrocycle™[38].

Επιπλέον, καταβάλλει προσπάθεια προώθησης του μοντέλου H2ICE, που επιτυγχάνει 99,7 % μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, παρά το μεγάλο κόστος του. Εκτός αυτού σε συνεργασία με την BP σκοπεύει να διαθέσει και στην αγορά των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής οχήματα Ford Focus Fuel Cell.

Σε ότι έχει σχέση με τα λεωφορεία που χρησιμοποιούν ενεργειακές κυψελίδες, την τελευταία δεκαετία κυκλοφόρησαν περίπου 30 πρωτότυπα. Η Mercedes-Benz Citaro σε συνεργασία με την DaimlerChrysler δραστηριοποιείται για την προώθηση 27 λεωφορείων σε 9 ευρωπαϊκές πόλεις, που θα αποτελέσουν τους διαδόχους του Nebus, Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

του πρώτου με τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου λεωφορείου που παρουσίασε η DaimlerChrysler το 1997.

Τέλος σύμφωνα με ένα πρόσφατο άρθρο στο περιοδικό BBC Top Gear το μοτοποδήλατο ENV με κυψελίδα καυσίμου θα διατεθεί στην αγορά της UK μέχρι το τέλος του 2006 και οι κατασκευαστές του υπολογίζουν ότι το κόστος του θα ανέλθει στις £3000-4000.

2.10.2 Κυψελίδες καυσίμου για ακίνητες εφαρμογές

Οι κυψελίδες καυσίμου για ακίνητες εφαρμογές διακρίνονται σε μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας, όπου η ισχύς που παράγεται είναι της τάξης των MW (βιομηχανίες, μονάδες παραγωγής ισχύος) και σε μικρής κλίμακας κατανάλωση ενέργειας, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW (σπίτια, νοσοκομεία κ.α).

Κυψελίδες καυσίμου μεγάλης κλίμακας κατανάλωσης ενέργειας: Αυτού του είδους οι κυψελίδες καυσίμου είναι κυρίως τύπου SOFC ή MCFC. Χαρακτηριστικό τους γνώρισμα είναι οι υψηλές αποδόσεις και οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους. Παρ' όλα αυτά η ανάπτυξή τους είναι περιορισμένη λόγω των μεγάλων διαστάσεών τους και του υψηλού κόστους που απαιτείται για τη μελέτη τους.

Το φυσικό αέριο θεωρείται από τα καταλληλότερα καύσιμα για την τροφοδοσία τους. Παρόλα αυτά όμως τόσο ο άνθρακας όσο και η μεθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Ήδη από το 2002 σε ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Γερμανία και η Αυστρία, ξεκίνησε η εγκατάσταση μικρών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής με κυψελίδες καυσίμου με σκοπό τη θέρμανση χώρων και το ζεστόμα νερού. Παρόμοιες δραστηριότητες έγιναν και από μεγάλες εταιρείες όπως η Siemens-Westinghouse Power Corporation, η οποία εγκατέστησε μια διάταξη ισχύος περίπου 220 kW.

Κυψελίδες καυσίμου μικρής κλίμακας κατανάλωσης ενέργειας: Οι πιο διαδεδομένες κυψελίδες καυσίμου για μικρής κλίμακας κατανάλωση ενέργειας μαζί με αυτές του φωσφορικού οξέως (PAFC) και της άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC), είναι οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC). Οι PEMFC πλεονεκτούν έναντι των άλλων ειδών, γιατί αποδίδουν σημαντικές ποσότητες ισχύος με σχετικά χαμηλό κόστος και εξασφαλίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής που ανέρχεται στις 100.000 ώρες λειτουργίας.

Συγκρίνοντας την απόδοσή τους με συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος, όπως για παράδειγμα είναι οι καυστήρες πετρελαίου, παρατηρούμε ότι υπερτερούν έναντι των τελευταίων. Το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, η βενζίνη, η μεθανόλη καθώς και το υδρογόνο είναι πιθανά καύσιμα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιου είδους συστήματα παραγωγής ισχύος.

2.10.3 Κυψελίδες καυσίμου για φορητές εφαρμογές

Ένα ακόμα πεδίο στο οποίο βρίσκουν εφαρμογή οι κυψελίδες καυσίμου είναι οι φορητοί υπολογιστές. Τουλάχιστον τρεις εταιρείες επεξεργάζονται πρωτότυπα για την τροφοδοσία φορητών υπολογιστών με κυψελίδες καυσίμου. Κάποιοι αναλυτές πιστεύουν ότι η πρώτη γενιά τέτοιων μονάδων μπορεί να είναι διαθέσιμη μέχρι το τέλος του έτους [TechNewsWorld]. Η εφαρμογή της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου στα ακριβά καταναλωτικά προϊόντα, όπως τα αυτοκίνητα, και η διάθεσή τους στην αγορά είναι κάτι το οποίο δεν αναμένεται να πραγματοποιηθεί στο εγγύς μέλλον, σύμφωνα με ανακοινώσεις των βιομηχανιών. Αντιθέτως, η μέρα κατά την οποία θα είναι διαθέσιμα στην αγορά φορητοί υπολογιστές, PDAs και κινητά τηλέφωνα τα οποία θα μπορούν να λειτουργούν για παρατεταμένες χρονικές περιόδους, χωρίς ανατροφοδότηση με καύσιμο είναι πολύ κοντά.

Οι υψηλών απαιτήσεων συσκευές όπως οι φορητοί υπολογιστές, τα MP3 players, τα κινητά τηλέφωνα, οι κάμερες, τα PDAs λειτουργούν με επαναφορτίσιμες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου μπορούν να παρέχουν δέκα φορές την ισχύ ανά μονάδα βάρους από μια μπαταρία ιόντων λιθίου [39].

Χρησιμοποιώντας μεθανόλη ως καύσιμο στις κυψελίδες, παράγεται λιγότερη ενέργεια από ότι με το υδρογόνο. Το γεγονός αυτό ωθεί τους ερευνητές να χρησιμοποιούν μεθανόλη για τις φορητές συσκευές των οποίων οι απαιτήσεις σε ενέργεια είναι αρκετά μικρότερες. Επιπλέον, τα κελιά που χρησιμοποιούν μεθανόλη είναι μικρότερα και κατά συνέπεια η αποθήκευσή τους ευκολότερη.

Η Antig Technology, παρουσίασε πρόσφατα τις εξής δύο συσκευές: μια συσκευή με το μέγεθος ενός CD-ROM το οποίο αποτελεί ένα συμπαγές πρωτότυπο κελί καυσίμου 12 W, ενοποιημένο με έναν φορητό υπολογιστή.

Η Millenium Cell, πραγματοποίησε πρόσφατα επίδειξη ενός μοντέλου κυψελίδας καυσίμου με υδρογόνο στο Intel Developer Forum. Το πρωτότυπο αυτό παράγει αρκετή ενέργεια για την τροφοδοσία ενός φορητού υπολογιστή.

Η IBM στα πλαίσια συνεργασίας της με τη Sanyo δημιούργησε ένα πρωτότυπο μικροσύστημα κυψελίδας καυσίμου απ' ευθείας έγχυσης μεθανόλης για τους φορητούς υπολογιστές της IBMs Thinkpad.

3. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ SOFC

3.1 Εισαγωγή

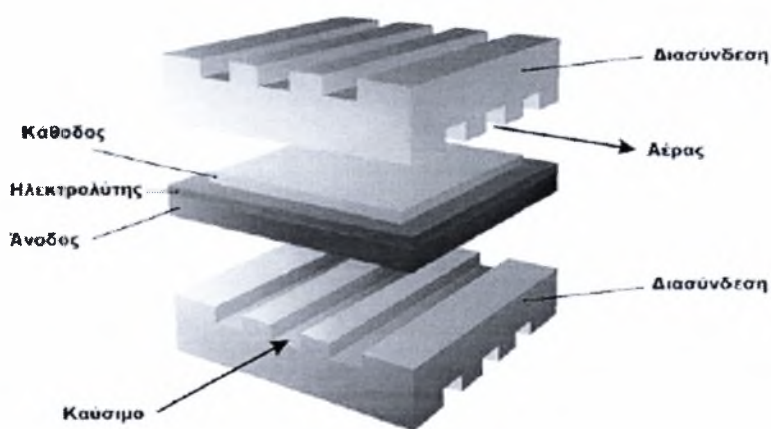
Το κεφάλαιο αυτό εστιάζεται στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs). Ο σχεδιασμός τους και η λειτουργία των SOFCs είναι παρόμοια με αυτή των υπόλοιπων τύπων κελιών καυσίμου. Τα χαρακτηριστικά που τις διαφοροποιούν είναι ο στερεού τύπου ηλεκτρολύτης, όπου το κινούμενο ιόν είναι το οξυγόνο, καθώς και οι υψηλές θερμοκρασίες (~ 1000°C) στις οποίες λειτουργούν.

Έτσι, ξεκινώντας από την ανατομία και τον τρόπο λειτουργίας τους, αναλύονται παρακάτω οι τεχνολογικές και λειτουργικές παράμετροι των συστατικών τους στοιχείων και ανακύπτει στο ζήτημα του καυσίμου με το οποίο τροφοδοτούνται.

3.2 Γεωμετρία

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σχεδιάζονται ως επί το πλείστον με δυο διαφορετικές γεωμετρίες, ως επίπεδες (planar) και αυλωτές (tubular). Η ισχύς που απαιτείται στις διάφορες πρακτικές εφαρμογές, απαιτεί συνήθως τη δημιουργία συστοιχιών SOFC, όπου πλήθος μεμονωμένες κυψελίδες ενώνονται σε μια κοινή διάταξη.

Επίπεδες (Planar)

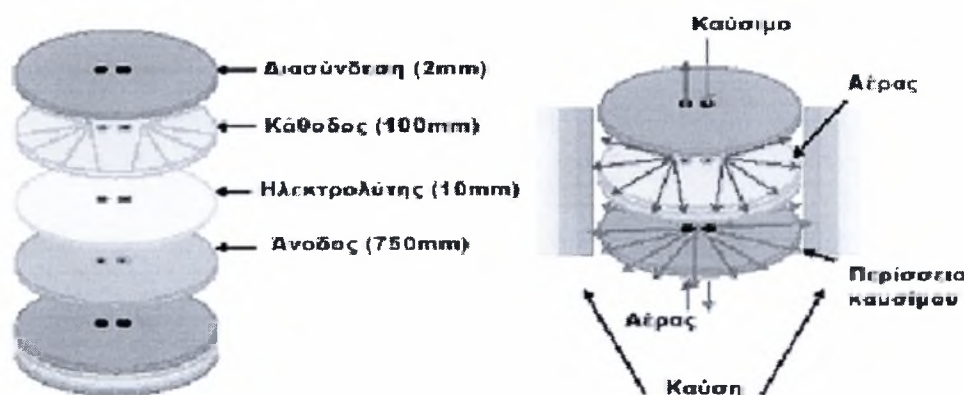


Σχήμα 3.1 Απεικόνιση του επίπεδου σχεδιασμού [25].

Οι επίπεδες κυψελίδες SOFC είναι επίπεδες πλάκες που συνδέονται μεταξύ τους και τοποθετούνται η μια πάνω στην άλλη με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας συστοιχίας. Τα κανάλια των δύο αντίστοιχων διπολικών πλακών επιτρέπουν τη ροή αέρα και καυσίμου διαμέσου αυτών, με αποτέλεσμα την πραγματοποίηση των αντίστοιχων αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια.

Βέβαια η μορφή αυτή δεν είναι η μοναδική, αλλά έχουν εμφανιστεί και παραλλαγές της, καθώς επέκτασή της αποτελεί η κυψελίδα καυσίμου ακτινικής επίπεδης γεωμετρίας (radial planar), όπου το καύσιμο διαχέεται μέσω της πορώδους μικροδομής του ηλεκτροδίου από το κέντρο προς την περιφέρεια ακτινικά του δίσκου και όχι κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μέσω καναλιού.

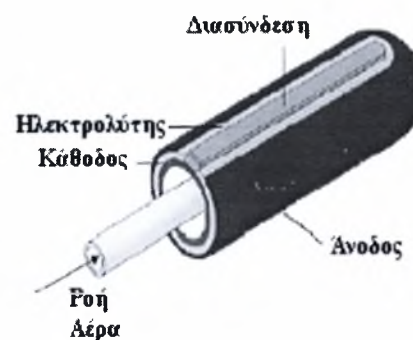
Δομή κελιού/συστοιχίας



Σχήμα 3.2 Δομή και τρόπος λειτουργίας ενός SOFC επίπεδης γεωμετρίας και με ακτινική διάχυση καυσίμου [40].

Αυλωτές (Tubular)

Η αυλωτή κυψελίδα σχεδιάζεται ως σωλήνας κλειστός στο ένα άκρο. Το καύσιμο ρέει στην εξωτερική επιφάνεια του κελιού από το κλειστό προς το ανοικτό άκρο, το οποίο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά, παράγοντας ηλεκτρισμό. Το οξειδωτικό από την άλλη εισάγεται μέσω ενός τοποθετημένου μέσα στο κελί κεραμικού σωλήνα, εκφορτίζεται κοντά στο κλειστό άκρο του κελιού κι εκρέει από το δακτυλιοειδή χώρο που σχηματίζεται από το κελί και τον ομοαξονικό σωλήνα.



Σχήμα 3.3 Ανατομία αυλωτής γεωμετρίας.

Συγκρίνοντας τους δυο βασικούς τύπους κυψελίδων μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι αυτοί παρουσιάζουν τόσο πλεονεκτήματα όσο και μειονεκτήματα. Οι επίπεδες κυψελίδες για παράδειγμα παρά το μικρό τους κόστος, εμφανίζουν φτωχές μηχανικές ιδιότητες, ενώ απαιτούν και μόνωση στις υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα οι αυλωτές, ναι μεν παρουσιάζουν σημαντική μηχανική σταθερότητα και δεν απαιτούν μόνωση στις υψηλές θερμοκρασίες, το κόστος όμως τόσο των υλικών όσο και των διεργασιών είναι ιδιαίτερα υψηλό.

3.3 Λειτουργία

Η κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη (συνήθως από κεραμικό υλικό). Παρόλα αυτά είναι πιο απλή από άλλα είδη κελιών στη λειτουργία της, αφού απαντώνται μόνο δυο φάσεις (αέρια για το τροφοδοτούμενο καύσιμο και στερεή για τον καταλύτη). Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας του, αποφεύγονται τα οικονομικά ασύμφορα υλικά ηλεκτροκαταλυτών.

Κατά τη λειτουργία του, ιόντα O^{2-} μεταφέρονται από την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Εκεί αντιδρούν με καύσιμα για να παραδώσουν τα ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα και να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, νερό, θερμότητα.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Y_2O_3) ως ηλεκτρολύτης, η ζirkονία γίνεται αγωγός ιόντων O^{2-} σε θερμοκρασίες άνω των $800^{\circ}C$, θέτοντας έτσι σαν όρια λειτουργίας τους $800-1100^{\circ}C$.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει την εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου, προωθεί την γρήγορη κινητική της αντίδρασης με τη χρήση μη-ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροδίων και παράγει θερμότητα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συμπαραγωγή ισχύος.

Παρόλα αυτά η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των SOFCs θέτει αυστηρές απαιτήσεις στα χρησιμοποιούμενα υλικά. Η ανάπτυξη κατάλληλων και χαμηλού κόστους κεραμικών δομών, αποτελεί προς το παρόν πρόκληση στο ερευνητικό πεδίο των SOFCs [41,42,43]. Τέλος, η στερεή κατάσταση όλων των εξαρτημάτων των SOFCs, δεν θέτει περιορισμούς (π.χ διαφορετικό συντελεστή διαστολής υλικών) στη σύνθεση των τμημάτων (ή στη διαμόρφωση) της κυψελίδας.

Η άνοδος του SOFC είναι συνήθως ένα μίγμα ζirkονίας και μετάλλου (συνήθως Ni). Το μεταλλικό συστατικό είναι νικέλιο και επιλέγεται λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας. Το υλικό της καθόδου των πιο πρόσφατων SOFCs είναι το $La_xSr_{1-x}MnO_3$.

3.4 Συστατικά στοιχεία - Υλικά

Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρήθηκε σκόπιμη η ανάλυση των επιμέρους συστατικών στοιχείων των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ως προς τα υλικά που χρησιμοποιούνται, η επιλογή των οποίων γίνεται κατά κύριο λόγο σύμφωνα με τα ακόλουθα κριτήρια:

1. επαρκής χημική και δομική σταθερότητα κατά τη λειτουργία του
2. ικανοποιητική αγωγιμότητα των επιμέρους συστατικών στοιχείων
3. πορώδη φύση των ηλεκτροδίων για τη μεταφορά των αερίων
4. συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των στοιχείων για την αποφυγή ρωγμών κατά τη λειτουργία
5. χαμηλό κόστος.

Βέβαια η επιλογή των υλικών δεν εξαρτάται μόνο από τους παραπάνω παράγοντες, καθώς καθοριστικό ρόλο παίζει τόσο το καύσιμο τροφοδοσίας (υδρογόνο, αιθανόλη ή άλλοι υδρογονάνθρακες) όσο και η θερμοκρασία λειτουργίας.

Ηλεκτρολύτης: Οι στερεοί ηλεκτρολύτες των SOFCs έχουν την ιδιότητα αγωγής ιόντων και διακρίνονται σε α) αγωγούς ιόντων οξυγόνου, όταν άγουν ιόντα οξυγόνου και β) σε πρωτονιακούς αγωγούς όταν άγουν ιόντα υδρογόνου αντίστοιχα.

α) Αγωγοί ιόντων οξυγόνου: Στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου, το ρεύμα δημιουργείται από την κατευθυνόμενη κίνηση ιόντων O^{2-} μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η κίνηση είναι αποτέλεσμα της θερμικά ενεργοποιημένης ‘μεταπήδησης’ των ιόντων οξυγόνου, που κινούνται από τη μια θέση του κρυσταλλικού πλέγματος στην άλλη, στην κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ιοντική αγωγιμότητα εξαρτάται, επομένως, από τη θερμοκρασία και στους $1000^{\circ}C$ προσεγγίζει τιμές κοντά στα 1 S cm^{-1} . Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι περισσότεροι αγωγοί ιόντων οξυγόνου άγουν και ηλεκτρόνια και μόνο λίγοι χαρακτηρίζονται ως αποκλειστικοί αγωγοί ιόντων. Ορισμένα χαρακτηριστικά υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου είναι οι περοβσκίτες, οι φθορίτες, οι απατίτες κ.α

Περοβσκίτες: Η ανάγκη απεξάρτησης από τα ακριβά μέταλλα οδήγησε στην ανάπτυξη εναλλακτικών, φθηνών και στερεών δομών ηλεκτροδίων. Τα οξείδια του περοβσκίτη αποτελούν μια οικογένεια από τέτοιου είδους υλικά. Η δομή του είναι

σχετικά απλή κι έχει τη στοιχειομετρία ABO_3 . Το A είναι ένα μεγάλο κατιόν σπάνιας γαίας και το B ένα μικρότερο κατιόν. Το ενδιαφέρον με αυτή τη δομή είναι ακριβώς ότι υπάρχουν δυο κατιόντα που μπορούν να αντικατασταθούν, οδηγώντας έτσι σε πολύ μεγαλύτερο αριθμό πιθανών αγωγών ιόντων οξυγόνου [44, 45].

Τα κύρια πλεονεκτήματα αυτών είναι:

- η υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- η καλή ιοντική αγωγιμότητα που εξασφαλίζει χαμηλό συντελεστή μεταφοράς φορτίου στις επιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη
- το χαμηλό κόστος
- η υψηλή θερμική σταθερότητα που παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας

Οι περοβσκίτες χρησιμοποιούνται σήμερα ως υλικά για κυψελίδες καυσίμου, ως μεμβράνες για το διαχωρισμό του οξυγόνου, ως καταλύτες μερικής οξείδωση των υδρογονανθράκων και στην τεχνολογία των αισθητήρων. Ειδική αναφορά για τη δομή $La_xSr_{1-x}MnO_3$, που αποτελεί το κατάλληλο ηλεκτρόδιο καθόδου για SOFC [45,46,47,48]

Από τους περοβσκίτες που έχουν εξεταστεί μέχρι σήμερα, κατάλληλα υλικά για ιοντικές εφαρμογές είναι αυτά που βασίζονται στο $LaGaO_3$.

Απαιτήσεις: Μια πρόσφατη εξέλιξη στο χώρο είναι τα οξειδία δομής apatite. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν προτείνει συνθέσεις της μορφής $La_{10-x}Ge_6O_{26+y}$ και $La_{10-x}Si_6O_{26+y}$. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν σχετικά υψηλά επίπεδα κινητικότητας ιόντων οξειδίων με ντοπάρισμα υλικού Sr, με το $La_9SrGe_6O_{26.5}$ να δίνει $0,14 \text{ S cm}^{-1}$ στους 950°C . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυτή η σύνθεση έχει υψηλότερα επίπεδα ιοντικής αγωγιμότητας από την YSZ. Αν και αυτές οι επιδόσεις είναι ενθαρρυντικές, απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες για τη σύνθεση και την παρασκευή τους, και λίγα είναι γνωστά για τη συμβατότητά τους με τα ήδη υπάρχοντα υλικά ηλεκτροδίων.

Φθορίτες: Τα φθοριτικά οξειδία (fluorite oxides) είναι υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από ένα απλό κυβικό πλέγμα οξυγόνου. Ο γενικός τύπος τους είναι AO_2 , όπου A είναι ένα μεγάλο τετρασθενές κατιόν. Υλικά με αυτή τη δομή είναι το διοξείδιο του ουρανίου (UO_2), το διοξείδιο του θορίου (ThO_2) και η δημήτρια (CeO_2). Το κατιόν Zr^{4+} σχηματίζεται όταν το ιόν του ζirkονίου

αντικαθίσταται μερικώς από ένα άλλο (συνήθως μεγαλύτερο) κατιόν. Αυτή η αντικατάσταση ονομάζεται *ντοπάρισμα* (doping).

Το ντοπάρισμα των φθοριτικών οξειδίων επιτυγχάνεται, συνήθως, με αντικατάσταση του κατιόντος με μια αλκαλική γαία. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι ντοπαρισμένες ζirkονίες, όπως η YSZ με γενικό τύπο $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$. Συνθέσεις με αντικατάσταση Y κοντά στο 10% επιδεικνύουν πολύ υψηλή αγωγιμότητα στους 800°C και πάνω, κι αποτελούν την κατάλληλη επιλογή ηλεκτρολύτη για εφαρμογές στην περιοχή πάνω από αυτή τη θερμοκρασία.

β) Πρωτονιακοί αγωγοί: Οι πρωτονιακοί αγωγοί εμφανίζονται τελευταία ως μια πολλά υποσχόμενη λύση αν και οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου έχουν κυριαρχήσει στο χώρο των κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.

Το υλικό $BaZrO_3$ σε σύγκριση με άλλους περοβσκίτες όπως το $SrCeO_3$ παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα και χημική σταθερότητα έναντι της αντίδρασης με διοξείδιο του άνθρακα. Η μεταφορά πρωτονίων επιτυγχάνεται ντοπάρωντάς το με ένα τρισθενές στοιχείο όπως το ύτριο (Y) στη θέση του (Zr), με αποτέλεσμα την εισαγωγή διαθέσιμων θέσεων οξυγόνου.

Ιδιότητες Στερεών Ηλεκτρολυτών: Οξείδια με ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) με μικτή αγωγιμότητα (ιοντική - ηλεκτρονιακή) βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτροχημικές συσκευές υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, όπως στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs), σε μεμβράνες διαχωρισμού οξυγόνου, σε μεμβράνες αντιδραστήρων για την οξείδωση υδρογονανθράκων και σε αισθητήρες. Γι' αυτό η ανάπτυξη των οξειδίων με ικανοποιητικές ιδιότητες για ηλεκτροχημικές συσκευές είναι πολύ σημαντική.

Τα υλικά στερεού οξειδίου ηλεκτρολύτη πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με αμελητέα αγωγή ηλεκτρονίων και θερμοδυναμική σταθερότητα. Στα γνωστά συστήματα οξειδίων, βασισμένα σε ζirkονία ZrO_2 , στερεά διαλύματα με κυβική φθοριτική δομή ικανοποιούν τις προαναφερθείσες απαιτήσεις σε μεγάλο βαθμό [31,32]. Τέτοιου είδους στερεά διαλύματα σε $T < 1000^\circ C$ είναι το δυαδικό σύστημα οξειδίου $ZrO_2-M_2O_3$ και ZrO_2-CaO .

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ και $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ έχουν την υψηλότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με άλλα κεραμικά ζirkονίας και θεωρούνται τα πιο διαδεδομένα υλικά ηλεκτρολυτών [31].

Η ζirkονία με 8 ως 10 mole % ύττρια είναι ο πιο διαδεδομένος ηλεκτρολύτης για τα SOFCs υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι που περιέχουν Bi_2O_3 , CeO_2 , Ta_2O_5 . Η ικανότητα μεταφοράς ιόντων O^{2-} οφείλεται στην κρυσταλλική δομή της ζirkονίας, όπου ορισμένα ιόντα Zr^{4+} αντικαθίστανται από ιόντα Y^{3+} , οπότε δημιουργούνται κενές πλεγματικές θέσεις. Η ιοντική αγωγιμότητα της YSZ κυμαίνεται περίπου στα $0,02 \text{ S cm}^{-1}$ στους 800°C και στα $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ στους 1000°C και είναι συγκρίσιμη με αυτές των υγρών ηλεκτρολυτών. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής ηλεκτρολυτών βασισμένοι σε ζirkονία.

Πίνακας 3.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα και συντελεστής θερμικής διαστολής ηλεκτρολυτών βασισμένοι σε ζirkονία [49].

Ηλεκτρολύτης	Αγωγιμότητα σε 1000°C (S/cm)	Συντελεστής θερμικής διαστολής (10^{-6} K^{-1})
$\text{ZrO}_2\text{-3 mol\%Y}_2\text{O}_3$	0,059	10,8
$\text{ZrO}_2\text{-3 mol\%Yb}_2\text{O}_3$	0,063	
$\text{ZrO}_2\text{-2.9 mol\%Sc}_2\text{O}_3$	0,090	
$\text{ZrO}_2\text{-8 mol\%Y}_2\text{O}_3$	0,13	10,5
$\text{ZrO}_2\text{-9 mol\%Y}_2\text{O}_3$	0,13	
$\text{ZrO}_2\text{-8 mol\%Yb}_2\text{O}_3$	0,20	
$\text{ZrO}_2\text{-10 mol\%Yb}_2\text{O}_3$	0,15	
$\text{ZrO}_2\text{-8 mol\%Sc}_2\text{O}_3$	0,30	10,7
$\text{ZrO}_2\text{-11 mol\%Sc}_2\text{O}_3$	0,30	10,0
$\text{ZrO}_2\text{-11 mol\%Sc}_2\text{O}_3\text{-1 wt\%}$	0,26	

Οι ηλεκτρολύτες ζirkονίας είναι κατάλληλοι για SOFCs. Υλικά όπως CeO_2 και Bi_2O_3 εμφανίζουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με την YSZ, αλλά είναι λιγότερο σταθερά σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου που εμφανίζονται στην άνοδο του κελιού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα ‘ανεπαρκής’ διεργασία σχηματισμού οξειδίων με άμεση συνέπεια την αύξηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας. Έτσι εμφανίζονται εσωτερικά ηλεκτρικά ρεύματα πράγμα που οδηγεί στην πτώση του ηλεκτρικού δυναμικού της κυψελίδας.

Πρόσφατα έχουν παρασκευαστεί υλικά με αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που απαιτεί η ζirkονία. Το πιο αξιοσημείωτο από αυτά είναι το σύστημα LaSrGaMgO (LSGM).

Διασυνδέσεις (Interconnect): Εκτός της ηλεκτρικής σύνδεσης μεταξύ ενός κελιού και της καθόδου του γειτονικού του, η διασύνδεση λειτουργεί και ως φυσικό φράγμα που προστατεύει το υλικό της καθόδου από το αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου στην πλευρά της ανόδου, καθώς και το υλικό της ανόδου από το οξειδωτικό περιβάλλον της καθόδου. Προκειμένου οι διασυνδέσεις να εξυπηρετούν το σκοπό για τον οποίο προορίζονται πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Σε μεταλλικές διασυνδέσεις να υπάρχει εξαιρετική αντίσταση σε συνθήκες οξείδωσης.
- Πρέπει να παρουσιάζουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Πρέπει να επιδεικνύουν εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Για την ελαχιστοποίηση της απευθείας ανάμιξης του οξυγόνου και του καυσίμου κατά τη λειτουργία του κελιού, πρέπει η διαπερατότητα για το οξυγόνο και το υδρογόνο να είναι μικρή.
- Πρέπει να εμφανίζουν σταθερότητα στις διαστάσεις, τη μικροδομή, τη χημεία και τη φάση σε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 800°C, τόσο σε αναγωγικά όσο και σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, μιας και εκτίθενται στο καύσιμο από τη μια και στο οξυγόνο από την άλλη μεριά.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται μια σειρά εταιριών παρασκευής συστοιχιών, καθώς και τα υλικά διασυνδέσεων που χρησιμοποιούν.

Πίνακας 3.2 Εταιρίες παρασκευής συστοιχιών και υλικά διασυνδέσεων που χρησιμοποιούν [49].

Εταιρία	Υλικό διασύνδεσης	Πάχος διασύνδεσης (mm)
Sanyo Electric	Inconel 600	5-6
Siemens	Cr 5Fe1Y ₂ O ₃	3,5
Siemens	Cr 5Fe1Y ₂ O ₃	3,5
Sulzer Hexis	Cr 5Fe1Y ₂ O ₃	
Sulzer Hexis	Cr 5Fe1Y ₂ O ₃	
Forschungszentrum	χάλυβας	6
Ceramic Fuel	χάλυβας	3

Οι διασυνδέσεις ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους χωρίζονται σε κεραμικού και μεταλλικού τύπου αντίστοιχα.

α)Μεταλλικού Τύπου Διασυνδέσεις: Ως συνδετικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μέταλλα, αλλά το κόστος τους είναι υψηλό για συστοιχίες που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C). Οι χάλυβες δεν παρουσιάζουν συμβατότητα του συντελεστή θερμικής διαστολής με αυτόν του ηλεκτρολύτη YSZ. Για να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο η Siemens προσπάθησε να αναπτύξει νέα κράματα, όπως το Cr-5Fe-1Y₂O₃. Παρόλα αυτά τα χαμηλής θερμοκρασίας SOFCs μπορούν να χρησιμοποιήσουν φθηνότερα υλικά, όπως οστενιτικούς χάλυβες, που δεν περιέχουν Cr.

Η χρήση μετάλλου ως συνδετικό υλικό μπορεί να περιορίσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα και να λειτουργήσει ως εμπόδιο στη μεταφορά μάζας. Τα κράματα χρωμίου προτιμώνται ως υλικά διασυνδέσεων, λόγω της μέτριας και αρκετά καλής τους αντίστασης σε οξείδωση και διάβρωση αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, το Cr₂O₃ έχει σχετικά μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση από άλλα οξειδία σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα τα Al₂O₃, SiO₂ και MgO είναι επιρρεπή σε υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να καθίσταται ανεπιθύμητος ο σχηματισμός τους στις διασυνδέσεις.

Συγκρίνοντάς τα με τα κράματα σιδήρου, τα τελευταία παρουσιάζουν υψηλή ολκιμότητα, λειτουργικότητα καθώς και χαμηλό κόστος. Οι βασικοί τύποι αυτών των κραμάτων ως υλικά διασυνδέσεων είναι τα Fe-Cr-Mn και Fe-Cr-W και περιέχουν τουλάχιστον 17% κ.β Cr, εμφανίζοντας έτσι το πρόβλημα της πτητικότητας του Cr.

β)Κεραμικού Τύπου Διασυνδέσεις: Για κυλινδρικού τύπου κελιά, η χρήση ενός κεραμικού υλικού ως συνδετικό, όπως το LaCrO₃ αποτελεί την καλύτερη επιλογή. Εμφανίζει υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τόσο σε αναγωγικά όσο και σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, μέτρια σταθερότητα στα περιβάλλοντα του κελιού καυσίμου και καλή συμβατότητα με τα άλλα μέρη του κελιού, όσον αφορά στη φάση και στη θερμική διαστολή. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα αυτού του υλικού βελτιώνεται όταν ένα μέρος του λανθανίου αντικαθίσταται από μαγνήσιο ή άλλα αλκαλικά στοιχεία των σπάνιων γαιών. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι συντελεστές θερμικής διαστολής διαφόρων δομών που στηρίζονται στο LaCrO₃.

Πίνακας 3.3 Συντελεστές θερμικής διαστολής διαφόρων δομών του LaCrO_3 [50,51].

Σύνθεση	Συντελεστής θερμικής διαστολής (10^{-6} K^{-1})
LaCrO_3	9,5
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9,5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$	10,7
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	11,1
$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$	10,8
$\text{LaCr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	13,1
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	11,1

Όλα λοιπόν τα συστατικά στοιχεία επιβάλλεται να είναι συμβατά παρουσιάζοντας χημική σταθερότητα και μηχανική λειτουργικότητα. Οι διάφορες στρώσεις πρέπει να εναποτίθενται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη συναρμογή χωρίς να υποβαθμίζεται το υλικό, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών κατά τη συσσωμάτωση.

Ηλεκτρόδια: Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου είναι άλλα δυο σημαντικά συστατικά στοιχεία ενός κελιού καυσίμου, που συντελούν στην πραγματοποίηση των διάφορων διεργασιών κατά τη λειτουργία.

Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι υλικά υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας για να συλλέγουν και να μεταφέρουν ηλεκτρόνια με τις χαμηλότερες δυνατές ωμικές απώλειες και τη μικρότερη επίδραση στην απόδοση του κελιού. Επιπλέον, πρέπει να είναι ικανά να διευκολύνουν τις διαδικασίες ηλεκτρονίωσης (κάθοδος) και αποηλεκτρονίωσης (άνοδος) που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες επαφής τους με τον ηλεκτρολύτη. Αυτές οι διαδικασίες φόρτισης και αποφόρτισης ιόντων έχουν σημαντική επίδραση στη λειτουργία του κελιού καυσίμου, που βασίζεται στις διασυνδέσεις ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρονίωση ειδικών ατόμων στη κάθοδο εξαρτάται από την έλευση ροής ηλεκτρονίων διαμέσου εξωτερικού κυκλώματος.

Τα ηλεκτρόδια πρέπει επίσης να παρουσιάζουν καταλυτική δράση κατά τη διάρκεια αντιδράσεων οξειδοαναγωγής που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Αυτή η ιδιότητα είναι η σημαντικότερη όλων για την επιλογή του κατάλληλου υλικού ηλεκτροδίου εφόσον:

- εξασφαλίζει τη συλλογή ηλεκτρονίων για την άνοδο
- μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης της δημιουργίας ιόντων στην κάθοδο.

Έτσι, οι κύριες απαιτήσεις για το σχεδιασμό των ηλεκτροδίων είναι:

- υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- υψηλή καταλυτική δράση
- ικανότητα για εύκολη μετακίνηση ιόντων στις επιφάνειες επαφής τους με τον ηλεκτρολύτη
- θερμική και μηχανική σταθερότητα κατά τη λειτουργία
- χαμηλό κόστος
- ικανοποιητικό πορώδες

Η επαφή των ηλεκτροδίων βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με τις βασικές παραμέτρους σχεδιασμού του κελιού, όπως τον τύπο του ηλεκτρολύτη, την επιλογή του καυσίμου κ.α.

Πρακτικά το υλικό του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να συγκεντρώνει όλα τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν. Συνήθως, το υψηλό κόστος συμβαδίζει με την καλύτερη απόδοση των υλικών (π.χ ευγενή μέταλλα) σε αντίθεση με τα φθηνά υλικά που είναι λιγότερο ενεργά (π.χ κοινά μέταλλα, περοβσκίτες κ.α). Σημαντικό ρόλο όμως διαδραματίζουν και κάποιες άλλοι παράμετροι, όπως οι θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού, καθώς και η αντοχή των ηλεκτροδίων στα φαινόμενα δηλητηρίασης.

Σε χαμηλής θερμοκρασίας κελιά καυσίμου (PEMFCs, AFCs, PAFCs) η κινητική των αντιδράσεων απαιτεί πολύ αποτελεσματικά ηλεκτρόδια, όπως είναι ο λευκόχρυσος (Pt). Από την άλλη, σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών (π.χ σε SOFCs) οι απαιτήσεις σε καταλυτική ενεργότητα είναι μικρότερες εφόσον η κινητική των αντιδράσεων είναι επηρεασμένη θετικά.

Ευγενή Μέταλλα: Τα ευγενή μέταλλα αποτελούν μια συχνή κατασκευαστική επιλογή στις σύγχρονες κυψελίδες καυσίμου παρά τα μειονεκτήματα που τα χαρακτηρίζουν, όπως το υψηλό κόστος και η χαμηλή θερμική σταθερότητα σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.

Τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρονιακή ενεργότητα και θεωρούνται αξιόπιστα υλικά ηλεκτροδίων, λόγω της υψηλής τους καταλυτικής ενεργότητας. Εξαιτίας της ιδιότητας τους αυτής έχουν χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών, όπως σε καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων, σε βιομηχανικούς αντιδραστές κλίνης, στην ετερογενή οξείδωση ή στην αναμόρφωση υδρογονανθράκων.

Σε κάποιες περιπτώσεις, όπως στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, οι ετερογενείς αντιδράσεις επιτυγχάνουν ρυθμούς πρακτικού ενδιαφέροντος μόνο με την παρουσία καταλύτη ευγενούς μετάλλου. Για παράδειγμα, ο λευκόχρυσος αποτελεί μια εξαιρετική επιλογή για κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας τροφοδοτούμενες με υδρογόνο, καθώς είναι επαρκώς δραστικός στο σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών υδρογόνου και οξυγόνου, που απαιτείται για τη διευκόλυνση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια, και είναι επίσης ικανός για την αποτελεσματική απελευθέρωση των ενδιάμεσων ειδών. Για παράδειγμα [46,52], η διεργασία που επιτελείται στην άνοδο απαιτεί τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου να δεσμεύουν άτομα υδρογόνου όταν το μόριο του υδρογόνου αντιδρά και έπειτα τα κέντρα αυτά να απελευθερώνουν τα άτομα υδρογόνου ως κατιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Αυτό απαιτεί βελτιστοποιημένη δέσμευση ατόμων υδρογόνου -ούτε πολύ αδύναμη, ούτε πολύ δυνατή- και αυτό είναι ένα μοναδικό χαρακτηριστικό ενός καλού καταλύτη.

Εφόσον ο καλύτερος καταλύτης για ένα ηλεκτρόδιο πολυμερικής μεμβράνης έχει υψηλό κόστος, η μείωση των επιπέδων του καταλύτη της πλατίνας αποτελεί μια διαρκή προσπάθεια. Ένας από τους καλύτερους τρόπους για να επιτευχθεί αυτό είναι η παρασκευή του στρώματος του καταλύτη με την μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια. Κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από πορώδη άνθρακα (C) στον οποίο δεσμεύονται πολύ μικρά σωματίδια (μόρια) πλατίνας. Το ηλεκτρόδιο έχει υψηλό πορώδες, έτσι ώστε να επιτρέπεται η διάχυση των αερίων διαμέσου κάθε ηλεκτροδίου και να φθάνουν στον καταλύτη.

Τόσο η πλατίνα όσο και ο άνθρακας άγουν ικανοποιητικά τα ηλεκτρόνια και κατά συνέπεια τα τελευταία μπορούν να κινηθούν πιο ελεύθερα μέσα στα ηλεκτρόδια. Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων της πλατίνας, διαμέτρου περίπου 2 nm, συνεπάγεται μια υπερβολικά μεγάλη ολική επιφάνεια, η οποία είναι προσβάσιμη από τα μόρια του αερίου. Η ολική επιφάνεια που αντιπροσωπεύεται από αυτό το πλήθος μικρών σωματιδίων είναι πολύ μεγάλη ακόμα και όταν η ολική μάζα της χρησιμοποιούμενης πλατίνας είναι μικρή.

Αυτή η μεγάλη επιφάνεια της πλατίνας επιτρέπει να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις των ηλεκτροδίων σε πολλές περιοχές (sites) της επιφάνειάς της ταυτόχρονα.

Ηλεκτρόδια συνηθισμένων μετάλλων: Πολλά μέταλλα όπως Fe, Ni, Cu, Cr και Ag είναι μια καλή επιλογή για υψηλής θερμοκρασίας εφαρμογές. Για παράδειγμα, η σύνθεση Ni-YSZ που γίνεται με κατάλληλη προσκόλληση ταινιών Ni με ηλεκτρολύτη YSZ είναι η πλέον διαδεδομένη για εφαρμογές σε ανόδους SOFCs. Εξαιτίας του χαμηλού κόστους τα κοινά μέταλλα αποτελούν μια ανταγωνιστική λύση έναντι των καταλυτών από ευγενή μέταλλα, αλλά ειδικές τεχνικές αναπτύσσονται συχνά για να αυξήσουν την αποδοτικότητά τους.

Άλλη μια κύρια παράμετρος είναι η ικανότητα να επηρεάζουν τις συνθήκες λειτουργίας, κατά την οποία εμφανίζεται εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που πρέπει να αποφεύγεται. Ο Cu για παράδειγμα, θεωρείται καλύτερη επιλογή συγκρινόμενος με τα άλλα μέταλλα όπως το Ni [46,47,53].

α) Άνοδος: Ο ρόλος της ανόδου είναι να καταλύει αποτελεσματικά το τροφοδοτούμενο καύσιμο με τα εισερχόμενα μέσω του ηλεκτρολύτη ιόντα του οξυγόνου. Λόγω του ότι παράγονται ηλεκτρόνια κατά την αντίδραση, η άνοδος πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά αγωγίμη, σταθερή στο αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου και να διακρίνεται από επαρκές πορώδες για την ελεύθερη μετακίνηση του καυσίμου και των προϊόντων προς και από την άνοδο αντίστοιχα.

Η άνοδος των SOFCs είναι ένα σύνθετο μεταλλικό-κεραμικό υλικό κατασκευασμένο από Ni, το οποίο προσαρμόζεται σε ένα σκελετό από YSZ. Η ζιρκονία βοηθά στη συσσωμάτωση των μεταλλικών σωματιδίων και παρέχει ένα συντελεστή θερμικής διαστολής συγκρίσιμο με εκείνο του ηλεκτρολύτη. Η άνοδος χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες (20-40%) γεγονός που δεν αναστέλλει τη μεταφορά μάζας των ατμών των προϊόντων και των αντιδρώντων. Λόγω των ωμικών απωλειών στη διεπιφάνεια μεταξύ ανόδου και ηλεκτρολύτη γίνονται έρευνες σε διστρωματικές ανόδους σε μια προσπάθεια μείωσής τους. Συχνά, μια μικρή ποσότητα CeO₂ προστίθεται στο υλικό της ανόδου, βελτιώνοντας έτσι την αντοχή της στις θερμικές καταπονήσεις και στην οξειδοαναγωγή. Έλεγχος του μεγέθους της YSZ μπορεί επίσης να βελτιώσει τη σταθερότητα της ανόδου κάτω από συνθήκες οξειδοαναγωγής.

Πρόσφατα, οι έρευνες έχουν στραφεί προς τις κεραμικές ανόδους, επιδιώκοντας την απευθείας οξείδωση του CH₄. Παράδειγμα είναι η δημήτρια με ντοπάρισμα Gd αναμεμιγμένη με Zr και Y. Σε τέτοιου είδους ανόδους παρουσιάζεται αγωγιμότητα και ηλεκτρονίων και ιόντων οξυγόνου (O²⁻). Πλεονέκτημα της χρήσης τέτοιων μικτών αγωγών ως ηλεκτρόδια ανόδου είναι ότι μπορούν να επεκτείνουν την τριεπιφάνεια αντιδρώντος-ανόδου-ηλεκτρολύτη.

β) Κάθοδος: Στην επιφάνεια της καθόδου επιτυγχάνεται η διασπορά του οξυγόνου και άγονται τα ηλεκτρόνια που φθάνουν από τη άνοδο για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξυγόνου. Το (La_{0.84}Sr_{0.16}) MnO₃, ένας ημιαγωγός τύπου p, είναι το πιο σύνθετες υλικό καθόδου που χρησιμοποιείται. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συντελεστές θερμικής διαστολής διαφόρων δομών περοβσκίτη βασισμένες σε LaMnO₃.

Πίνακας 3.4 Συντελεστής θερμικής διαστολής διαφόρων δομών περοβσκίτη, βασισμένες σε LaMnO₃ [54,55].

Σύνθεση	Συντελεστής θερμικής διαστολής (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Σύνθεση	Συντελεστής θερμικής διαστολής (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
La _{0.99} MnO ₃	11,2	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	11,3
La _{0.94} Sr _{0.05} MnO ₃	11,7	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	11,8
La _{0.89} Sr _{0.10} MnO ₃	12,0	La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	12,6
La _{0.79} Sr _{0.20} MnO ₃	12,4	La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃	10,6
La _{0.69} Sr _{0.30} MnO ₃	12,8	La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	10,0
LaMnO ₃	12,5	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	10,5
La _{0.9} Sr _{0.1} MnO ₃	11,2	La _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃	11,7

Ιδιαίτερα προτιμητέες γίνονται και οι δομές περοβσκίτη τύπου p, που παρουσιάζουν ταυτόχρονα ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για διεργασίες χαμηλών θερμοκρασιών, καθώς η πόλωση της καθόδου αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας του κελιού.

3.5 Καύσιμα για κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων

Υδρογόνο: Το υδρογόνο είναι το πιο κατάλληλο καύσιμο για κυψελίδες καυσίμου, αφού παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροχημική ενεργότητα, παρέχοντας υψηλά επίπεδα ισχύος σε ένα σύστημα υδρογόνου-αέρα για εφαρμογές σε οχήματα, χωρίς να εμφανίζει εκπομπές. Ιστορικά, άρχισε να διαφαίνεται μία αργή μετάβαση από καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα άνθρακα (ξύλο) σε καύσιμα με περισσότερο υδρογόνο.

Τα ορυκτά καύσιμα απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Ο λιγνίτης περιέχει τις μεγαλύτερες ποσότητες άνθρακα, ακολουθεί το πετρέλαιο και λιγότερο το φυσικό αέριο, το οποίο εκπέμπει χαμηλότερα ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα ανά θερμική μονάδα. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, το υδρογόνο δεν απελευθερώνει καθόλου διοξείδιο του άνθρακα κατά την καύση του.

Το υδρογόνο είναι άφθονο στην φύση σε ενώσεις με άλλα συστατικά, όπως στο νερό και στα ορυκτά καύσιμα όπως φυσικό αέριο. Σήμερα, το 95% του υδρογόνου παράγεται με "ανάμorfωση" φυσικού αερίου, η οποία είναι η αποδοτικότερη από άποψη ενέργειας μέθοδος παραγωγής.

Το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί με αεριοποίηση του άνθρακα που περιέχεται σε υλικά όπως το κάρβουνο, αν και αυτή η μέθοδος οδηγεί σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα ως παραπροϊόν. Η ηλεκτρόλυση του νερού επίσης οδηγεί στην παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου όπως ακολουθεί:



Η ηλεκτρική ενέργεια που προϋποθέτει η ηλεκτρόλυση του νερού μπορεί να παραχθεί από την καύση ορυκτών καυσίμων ή από ανανεώσιμες πηγές όπως ηλιακή ή αιολική ενέργεια. Μακροπρόθεσμα η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να βασιστεί σε φωτοβολταϊκές ή φωτοχημικές μεθόδους.

Παρόλο που υπάρχει υποδομή για την διανομή και την αποθήκευση υδρογόνου αυτές είναι περιορισμένες. Ένα εκτεταμένο σύστημα θα ήταν απαραίτητο σε περίπτωση χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο για κινητές εφαρμογές. Αν και ένα απλό σύστημα παραγωγής/διανομής/αποθήκευσης υδρογόνου μπορεί να μην είναι κατάλληλο για τις διάφορες εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου, είναι πιθανό ότι μια σύνθεση τεχνολογιών μπορεί να εφαρμοστεί για μελλοντικές χρήσεις. Όλα τα συνιστώσα μέρη του συστήματος είναι κατάλληλα, αλλά το κόστος της μεταφοράς και διανομής του καυσίμου υδρογόνου είναι σημαντικό.

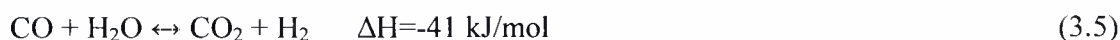
Εάν το υδρογόνο γινόταν κατάλληλο και οικονομικά προσιτό, αυτό θα μπορούσε να περιορίσει την πολυπλοκότητα και το κόστος των οχημάτων με κυψελίδες καυσίμου ενισχύοντας την επιτυχία της τεχνολογίας. "ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ" είναι ένα σύστημα ενεργείας βασισμένο στο υδρογόνο για απόθεμα ενέργειας, διανομής και αξιοποίησης.

Κατά την διάρκεια της πετρελαϊκής κρίσης στις αρχές του '70 που η τιμή του αργού πετρελαίου αυξήθηκε ραγδαία, η ανησυχία σχετικά με τη σταθερότητα των αποθεμάτων πετρελαίου και πιθανή έλλειψη πηγών μεγάλωσε. Οι κυβερνήσεις και η βιομηχανία τότε προσπάθησαν να αναπτύξουν στρατηγικές για την εισαγωγή του υδρογόνου στο παγκόσμιο σύστημα ενεργείας. Παρ' όλα αυτά, το πετρέλαιο συνέχισε να είναι το καύσιμο επιλογής στον τομέα των μεταφορών παγκοσμίως.

Το υδρογόνο ως καύσιμο έχει επικρατήσει ως μη ασφαλές. Όλα όμως τα καύσιμα εγκυμονούν κινδύνους. Κατάλληλη εκπαίδευση και σωστή αντίληψη μειώνει τον κίνδυνο σε πιθανή εκρηκτική κατάσταση. Ένα όχημα υδρογόνου και κατάλληλη υποδομή να είναι το ίδιο ασφαλές με ένα σύστημα βενζίνης.

Φυσικό αέριο: Το φυσικό αέριο αποτελείται από μεθάνιο (95%), το οποίο παραμένει σε αέρια κατάσταση μόνο όταν αποθηκεύεται κάτω από κρυογονικές συνθήκες. Εξαιτίας του υψηλού κόστους της κρυογονικής αποθήκευσης, η χρήση του συμπιεσμένου φυσικού αερίου (CNG) είναι συχνότερη. Το φυσικό αέριο από πολλούς ερευνητές θεωρείται ως το πολλά υποσχόμενο καύσιμο για SOFCs, καθώς οι θερμοκρασίες λειτουργίας τους επιτρέπουν την καταλυτική ενεργοποίηση της διάσπασης του μεθανίου. Έρευνες σχετικά μ' αυτό έδειξαν οι χαμηλού κόστους καταλύτες υποστηριζόμενοι με νικέλιο (Ni) μπορούν να παρουσιάσουν υψηλές μετατροπές κατά την αναμόρφωση του μεθανίου [56,57].

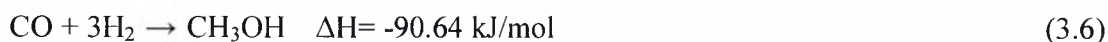
Επίσης διερευνήθηκε η θερμοδυναμική της αναμόρφωσης του μεθανίου και αποτελέσματα έδειξαν ότι η αναμόρφωση του μεθανίου είναι μία σύνθεση των παρακάτω αντιδράσεων:



Τα μειονεκτήματα της χρήσης του μεθανίου σχετίζονται όχι μόνο με το υψηλό κόστος μεταφοράς και διαχείρισής του, αλλά και από περιβαλλοντικής σκοπιάς με τις ποσότητες αερίων που απελευθερώνονται κατά την καύση, συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Εξαιτίας αυτών των δυσκολιών οι ερευνητές έχουν στρέψει

το ενδιαφέρον τους στη χρήση εναλλακτικών υγρών καυσίμων, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη.

Μεθανόλη: Η καθαρή μεθανόλη, CH₃OH, είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού στους 65,15°C (1 atm) και πυκνότητα 0,7914 g/cm³ (στους 20°C). Συχνά αποκαλείται ξυλόπνευμα, επειδή παραδοσιακά παρασκευάζεται από την πυρόλυση του ξύλου. Η σημερινή παραγωγή της γίνεται αποκλειστικά από τη σύνθεση ενός κατάλληλου μείγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου με την παρουσία καταλύτη σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία:



Παρά το γεγονός ότι το μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα-υδρογόνου μπορεί να παραχθεί από διάφορες πηγές, αυτή που προτιμάται είναι αυτή του μεθανίου. Εξαιτίας αυτής της εξάρτησης από τα αποθέματα φυσικού αερίου, η μεθανόλη συνοδεύεται με τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα του φυσικού αερίου, είναι πιο ακριβή ανά Joule ενέργειας και συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του. Τα προβλήματα ασφαλείας είναι, επίσης, σημαντικά λόγω της υψηλής της τοξικότητας. Οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες για την αναμόρφωση της μεθανόλης με ατμό είναι αυτοί που περιέχουν χαλκό, από τη στιγμή που ο χαλκός έχει βρεθεί να παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα στο υδρογόνο.

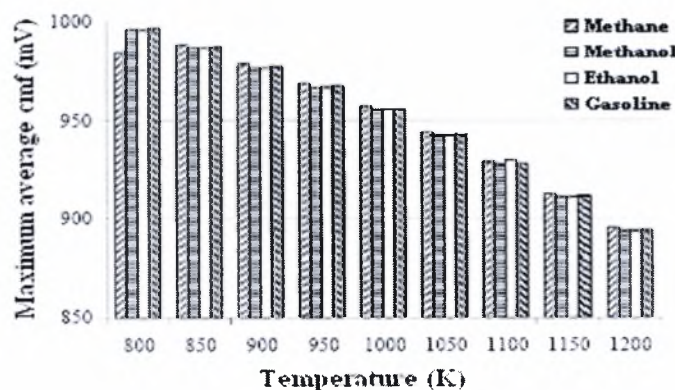
Αιθανόλη: Η καθαρή αιθανόλη, C₂H₅OH, είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο βρασμού στους 78°C (1 atm) και πυκνότητα 0,789 g/cm³ (20°C). Η αιθανόλη παράγεται με σακχαροποίηση/ζύμωση της βιομάζας που προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως ενεργειακές καλλιέργειες (π.χ. γλυκό σόργο), γεωργικά λιγνοκυτταρινούχα υποπροϊόντα (π.χ. στελέχη αραβοσίτου), οργανικό φορτίο αστικών λυμάτων και άλλα. Εξαιτίας της διαθεσιμότητάς της βιοαιθανόλης στη φύση, θεωρείται ως ένα εναλλακτικό καύσιμο με θετικό αντίκτυπο στην οικονομία αλλά και στο περιβάλλον. Η καύση της αιθανόλης παράγει τα προϊόντα ακριβώς που απαιτούνται από τη φύση προκειμένου να ανασυνθέσει τα μόρια της αιθανόλης μέσω της φωτοσύνθεσης και για αυτό το λόγο η καθαρή συμβολή CO₂ στην ατμόσφαιρα μπορεί να είναι αμελητέα. Στην παρούσα

διπλωματική εργασία, προτείνεται η λύση της αιθανόλης ως βιοκαύσιμο για απευθείας τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων και μελετάται διεξοδικά στην επόμενη παράγραφο.

3.6 Επιλογή της αιθανόλης

Στα πλαίσια της υποκατάστασης του πετρελαίου στην προσπάθεια μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου και περιορισμού των εισαγωγών υγρών καυσίμων, η Ε.Ε. θέτει σαν στόχο την άμεση χρήση των βιοκαυσίμων. Η αξιοποίηση της βιομάζας, ιδιαίτερα μάλιστα των βιοκαυσίμων, σαν πηγή ενέργειας, δίνει μια νέα σημαντική διάσταση και στο μέλλον της γεωργίας. Από τα διαθέσιμα στοιχεία, η συμφωνία της “GATT” και από αυτήν απορρέουσα νέα Κ.Α.Π. (Κοινή Αγροτική Πολιτική) της Ε.Ε., αναμένεται να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα διάθεσης των αγροτικών προϊόντων, που προορίζονται για διατροφή και παραγωγή βιομηχανικών πρώτων υλών. Οι προβλέψεις είναι ότι 150 εκατ. στρέμματα γόνιμων και άλλα τόσα στρέμματα περιθωριακών εκτάσεων, πρόκειται να περιέλθουν σε αγρανάπαυση, εάν οι εκτάσεις αυτές δεν χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας. Επιπλέον για την αξιοποίηση της βιομάζας και την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων στις περιθωριοποιημένες εκτάσεις η Ε.Ε. διαθέτει σημαντικά χρηματικά ποσά, γεγονός που υπογραμμίζει τη σημασία που δίνει στο θέμα αυτό.

Η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, θα έχει σημαντικές θετικές επιπτώσεις στην οικονομία λόγω των νέων χρήσεων γης στην Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση, της στήριξης του γεωργικού εισοδήματος και ανάπτυξης νέων σχέσεων γεωργίας-βιομηχανίας και τέλος, εξαιτίας της τοπικής και περιφερειακής ανάπτυξης, ιδιαίτερα σε προβληματικές περιοχές καθώς και απομακρυσμένες περιοχές, όπως τα νησιά του Αιγαίου.

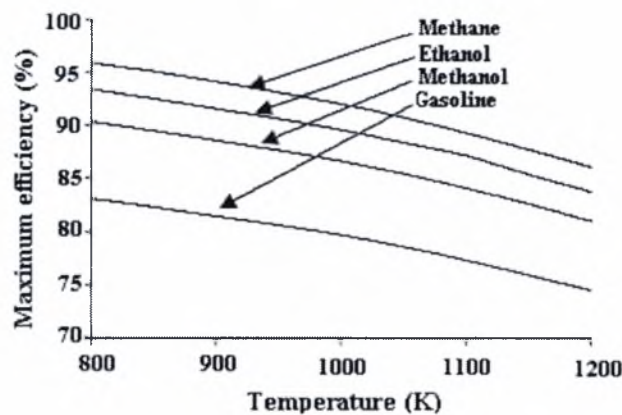


Σχήμα 3.4 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης ΗΕΔ συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα [58].

Στη συνέχεια δίδονται ορισμένα στοιχεία σχετικά με την παραγωγή και τα πλεονεκτήματα χρήσης της βιοαιθανόλης. Η επικρατούσα άποψη για τη βιοαιθανόλη είναι ότι αναμένεται να παίξει για πολλές δεκαετίες, όλο και σημαντικότερο ρόλο στην εξασφάλιση επάρκειας καυσίμων, για τους εξής λόγους:

- ✓ Μπορεί εύκολα να παραχθεί σε περιοχές που διαθέτουν ή παράγουν ζάχαρα, άμυλο και κυτταρινούχες ουσίες, αποκεντρώνοντας έτσι την παραγωγή και διάθεση των καυσίμων.
- ✓ Μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είτε ως έχει, είτε σε πρόσμιξη με τα συμβατικά καύσιμα στους βενζινοκινητήρες και πετρελαιοκινητήρες.
- ✓ Μίγματα βιοαιθανόλης μέχρι 25% με βενζίνη και μέχρι 15% με πετρέλαιο χρησιμοποιούνται χωρίς μετατροπή του κινητήρα, ενώ σκέτη βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται σε βενζινοκινητήρες με μικρές μετατροπές καθώς και σε κινητήρες σύγχρονης τεχνολογίας. Υπάρχουν τέλος τα λεγόμενα οχήματα ευέλικτου καυσίμου (FFV, Flexible Fuel Vehicles), που μπορούν να κινηθούν με μίγμα βενζίνης-αλκοόλης, σε οποιαδήποτε αναλογία.
- ✓ Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες, αντί του πετρελαίου τύπου “diesel”, αναμειγνύομενη με ειδικό πρόσθετο, που συμβάλλει στην ευκολία έναρξης καύσης (αυτανάφλεξη με συμπίεση).
- ✓ Χρησιμοποιείται είτε αναμειγνύομενη ως έχει, είτε μετά από παραγωγή του πρόσθετου ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας), για αντικατάσταση του τοξικού μολύβδου στην αύξηση των οκτανίων της βενζίνης (αμόλυβδη).
- ✓ Το ενεργειακό ισοζύγιο παραγωγής της είναι πολύ υψηλό.
- ✓ Είναι καθαρότερο καύσιμο από τα αντίστοιχα συμβατικά, μειώνοντας πολλές εκπομπές, όπως αυτές του “CO₂”, “PBO”, “SO₂”, “CO”, “NO_x”, πτητικών υδρογονανθράκων κ.λ.π..
- ✓ Τα υποπροϊόντα, που λαμβάνονται κατά την παραγωγή της βιοαιθανόλης, έχουν μεγάλη οικονομική αξία, χρησιμοποιούνται δε για καύση σε λέβητες, παραγωγή βιοαερίου, σαν λίπασμα ή ζωοτροφή και στη χημική βιομηχανία, μειώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος παραγωγής.
- ✓ Η παραγόμενη ανά στρέμμα ή εκτάριο ποσότητα βιοαιθανόλης, συγκριτικά με άλλα βιοκαύσιμα, είναι πολύ μεγαλύτερη, επιτυγχάνεται δε σε πολλές περιπτώσεις με μηδενικές ή μειωμένες αζωτούχες λιπάνσεις, οι οποίες είναι ενεργοβόρες και ρυπογόνες.

- ✓ Το κόστος παραγωγής μειώνεται με ταχύτατους ρυθμούς, αναμένεται δε το χρονικό διάστημα 2005-2010 να εξισωθεί με την αναμενόμενη τιμή διάθεσης των συμβατικών καυσίμων, που τοποθετείται με τις πλέον συντηρητικές προβλέψεις στα 28\$ ανά βαρέλι καυσίμου (πετρελαίου).
- ✓ Υπάρχει σημαντικότερη εμπειρία σαν καύσιμο μεταφορών, η οποία ξεκινάει από το 1901 και φτάνει στις ημέρες μας, με ευρύτατη χρήση βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο στη Βραζιλία (καλύπτει το 60% των καυσίμων μεταφορών) και με τη συνεχώς αυξανόμενη χρήση της στις ΗΠΑ. Προέλευσης κυρίως καλαμποκιού, οι οποίες στοχεύουν το έτος 2000 να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών με βιοαιθανόλη.
- ✓ Οι κίνδυνοι ατυχημάτων και πυρκαγιών είναι κατά πολύ μειωμένοι, έναντι της βενζίνης και του πετρελαίου.
- ✓ Οι ρυπάνσεις των υδάτων έχουν μικρής διάρκειας δυσμενή περιβαλλοντικά αποτελέσματα, που διαρκούν μερικές ώρες, ενώ εκείνες των πετρελαιοειδών διαρκούν μερικά έτη.
- ✓ Οι κίνδυνοι ρύπανσης των θαλασσών είναι ουσιαστικά ανύπαρκτοι, λόγω της παραγωγής και κατανάλωσης επί τόπου, δηλαδή κατά κανόνα η κατανάλωση των βιοκαυσίμων συντελείται στον τόπο παραγωγής τους, μειώνοντας τις ανάγκες και τους κινδύνους μεταφοράς.
- ✓ Συμβάλει στην απεξάρτηση από ξένες ενεργειακές πηγές, οι οποίες βρίσκονται σε ασταθείς περιοχές του πλανήτη και στη συγκράτηση του αγροτικού πληθυσμού στις εστίες του.
- ✓ Συμβάλει στην ενίσχυση της περιφερειακής (αποκεντρωμένης) ανάπτυξης και στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στις αγροτικές περιοχές μιας χώρας
- ✓ Προσφέρει δυνατότητες αντιμετώπισης των προβλημάτων γεωργικών πλεονασμάτων και διαχείρισης χωματερών.
- ✓ Εξασφαλίζει σημαντικές προϋποθέσεις για εντατικοποίηση της γεωργίας, αυξάνοντας ταυτόχρονα και την οικονομική αποδοτικότητα των προς καλλιέργεια εκτάσεων.



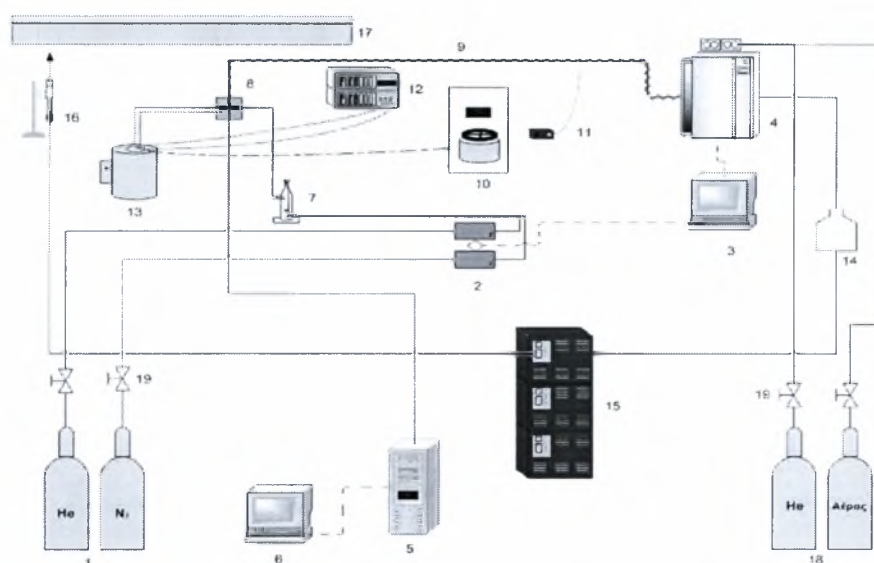
Σχήμα 3.5 Σύγκριση της μέγιστης θεωρητικής μέσης απόδοσης συστοιχίας SOFC τροφοδοτούμενης με διάφορα καύσιμα [58].

Η επιλογή της αιθανόλης ως καύσιμο τροφοδοσίας για SOFCs αποδεικνύεται πως είναι συμφέρουσα λόγω των υψηλών αποδόσεων μετατροπής αυτής που επιτυγχάνουν οι διατάξεις SOFC. Όταν όλες οι συμβατικές ηλεκτρογεννήτριες παρουσιάζουν απόδοση της τάξεως του 45%, η τεχνολογία SOFC είναι ικανή για εκμετάλλευση έως και 90% της θερμικής αξίας ενός καυσίμου. Με άλλα λόγια, εάν τα SOFCs αναπτυχθούν σε ένα επίπεδο που η πραγματική τους απόδοση να πλησιάζει τη θεωρητική, τότε η ωφέλιμη αξία κάθε καυσίμου (και της αιθανόλης) σχεδόν θα διπλασιαστεί. Επιπρόσθετα, η χρήση αιθανόλης σε SOFC μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας μετά την παραγωγή της, χωρίς απαιτήσεις υψηλής καθαρότητας που εμπλέκουν κόστη απόσταξης. Η αραίωση του φυσικού προϊόντος της παραγόμενης αιθανόλης, γίνεται συνήθως με ένα γραμμομοριακό λόγο νερού/αιθανόλης ανάμεσα σε 8.4 και 12 και μπορεί να υποβληθεί αμέσως στη διαδικασία της εξωτερικής αναμόρφωσης. Τα παραπροϊόντα της επεξεργασίας της αιθανόλης σε μια εφαρμογή μεγάλης κλίμακας αυτού του σεναρίου, μπορούν να πυροδοτήσουν εθνικές εξαγωγές προσφέροντας πρόσθετα έσοδα [58].

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση της πειραματικής διάταξης καθώς και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση του πειράματος. Η πειραματική διάταξη απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 4.1 Πειραματική διάταξη.

Τα 5 βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

1. Το σύστημα ροής και ελέγχου των αερίων
2. Η ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης
3. Ο αντιδραστήρας σταθεροποιημένης κλίνης
4. Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων
5. Το σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων

4.2 Σύστημα ροής και ελέγχου αερίων

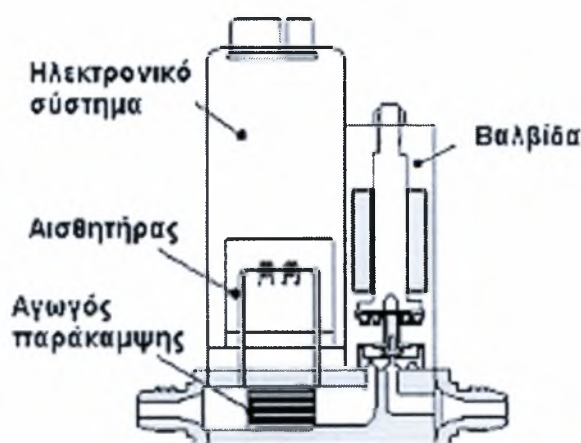
Το σύστημα ροής αερίων αποτελείται από:

- Αέρια σε φιάλες υπό πίεση (~200 atm)
- Δίκτυο χαλύβδινων σωληνώσεων διαμέτρου 1/8"
- Βαλβίδες για τη σωστή διανομή των αερίων
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Digital Mass Flow Controllers)

- Κορεστή
- Συμπυκνωτή ατμών
- Ροόμετρο φυσαλίδας στην έξοδο
- Απαγωγό αερίων

Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας: Η ροή των αερίων ελέγχθηκε με τη χρήση τεσσάρων ψηφιακών ροόμετρων μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers. Η επιλογή ειδικά ψηφιακών ροόμετρων έγινε λόγω της μεγαλύτερης ακρίβειας στον έλεγχο της ροής των αερίων που παρέχουν συγκριτικά με τα αναλογικά. Επιπλέον, ο εύκολος χειρισμός τους και η δυνατότητα άμεσης σύνδεσής τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της λειτουργίας τους με χρήση κατάλληλου λογισμικού, συνετέλεσαν εξίσου στην τελική επιλογή.

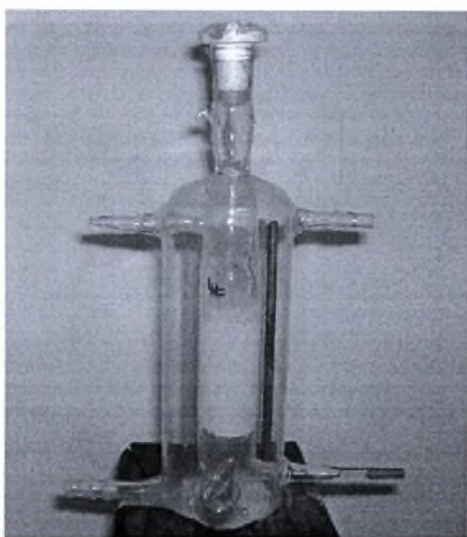
Τα βασικά μέρη ενός ψηφιακού ροόμετρου είναι ο μετρητής ροής μάζας και ο αναλογικός ρυθμιστής. Ο πρώτος, χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, όπου ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδό του. Ο αναλογικός ρυθμιστής, από την άλλη, αποτελείται από μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα καθώς και από το σύστημα ρύθμισής της, για την επίτευξη της επιθυμητής ροής.



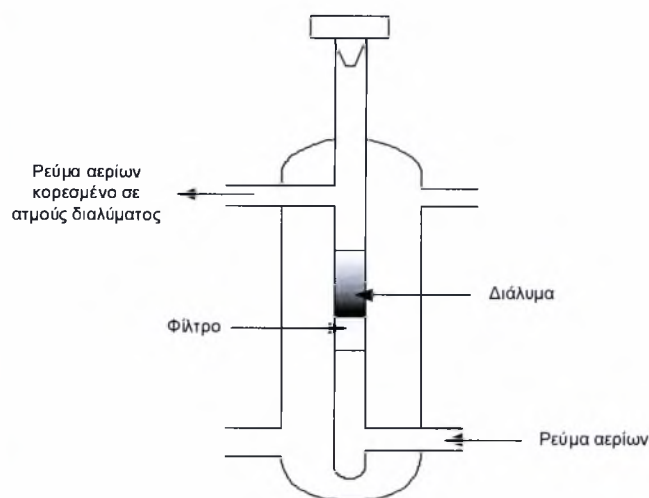
Σχήμα 4.2 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας [59].

Κορεστής: Όπως φαίνεται και στο σχήμα ο κορεστής αποτελείται από τέσσερα τμήματα:

- την είσοδο του αερίου ρεύματος αζώτου
- το πορώδες φίλτρο
- το υγρό μίγμα αιθανόλης – νερού
- την έξοδο του αερίου ρεύματος



Σχήμα 4.3 Ο κορεστής της διάταξης.



Σχήμα 4.4 Σχηματική απεικόνιση του κορεστή.

Κατά την εκτέλεση του πειράματος, το ρεύμα αζώτου με πίεση 1 atm εισέρχεται στον κορεστή θερμοκρασίας $T=30^{\circ}\text{C}$ και με την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος (ανάλογα με το μέγεθος της ροής), το ρεύμα περιέχει τις μέγιστες ποσότητες ατμών νερού και αιθανόλης που μπορεί να συγκρατήσει.

Συμπυκνωτής: Η πορεία του αερίου μίγματος μετά την έξοδό του από το χρωματογράφο συνεχίζει προς τους αναλυτές. Το ενδεχόμενο της συμπύκνωσης των αερίων στους αναλυτές είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα στη λειτουργία τους. Γι' αυτό το λόγο ο συμπυκνωτής τοποθετείται συνήθως μετά το χρωματογράφο, όπου η θερμοκρασία του μίγματος είναι αρκετά υψηλή ($>100^{\circ}\text{C}$). Ο συμπυκνωτής βρίσκεται σε περιβάλλον θερμοκρασίας $2-3^{\circ}\text{C}$.

Ροόμετρο φυσαλίδας: Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής (ml/min) του αντιδρώντος μίγματος χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας, που τοποθετείται στο τελευταίο τμήμα των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον

απαγωγό κι εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Η διάταξη αυτή απαρτίζεται ουσιαστικά από ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με διαβαθμίσεις στη διάμετρό του, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό. Το κάτω σφραγίζεται με λαστιχένια “φούσκα” μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο.

Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στο ροόμετρο, περνά μέσα από το σαπουνόνερο δημιουργώντας αναπόφευκτα φυσαλίδα, την οποία παρασέρνει στην πορεία του προς την έξοδο. Καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση που δηλώνει τον αντίστοιχο κατειλημμένο όγκο (π.χ. 10 ml, 100 ml), είναι δυνατή η χρονομέτρηση της διαδρομής της για την κάλυψη του συγκεκριμένου όγκου, και συνεπώς ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής σε ml/min.

4.3 Ηλεκτρική εγκατάσταση διάταξης

Τα μέρη της ηλεκτρικής εγκατάστασης είναι τα εξής:

- Μετασχηματιστής τάσης (Variac) – θερμοστοιχείο – θερμορυθμιστής
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος
- Θερμαντικοί μανδύες επένδυσης για σωληνώσεις

Μετασχηματιστής τάσης-Θερμοστοιχείο-Θερμορυθμιστής: Ο θερμορυθμιστής συνδεδεμένος με το μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα, η οποία ελέγχεται από το θερμοστοιχείο και εμφανίζεται στην οθόνη του θερμορυθμιστή.

Το θερμοστοιχείο αποτελείται από δυο αγωγούς, οι οποίοι καθορίζουν το είδος και τα χαρακτηριστικά του. Η λειτουργία του βασίζεται στο φαινόμενο του Peltier, σύμφωνα με το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων διαφορετικής θερμοκρασίας αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό. Ουσιαστικά, λοιπόν, το θερμοστοιχείο αποτελεί ένα μετατροπέα της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT) σε διαφορά δυναμικού (ΔV). Η σχέση που συνδέει τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT με τη διαφορά δυναμικού ΔV είναι η ακόλουθη:

$$\Delta T = A (\Delta T) + B (\Delta T)^2 + C (\Delta T)^3 \quad (4.3)$$

όπου A, B και C είναι σταθερές που εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου. Η έξοδος του θερμοστοιχείου μπορεί να μετρηθεί είτε σαν ένταση ρεύματος είτε σαν δυναμικό.

Θερμαντικός Μανδύας: Λόγω του κινδύνου υγροποίησης μέρους των ατμών που εισέρχονται στον αέριο χρωματογράφο, καθώς πιθανή είσοδος υγρού μπορεί να επιφέρει την καταστροφή του συστήματος ανάλυσης καθίσταται επιτακτική η θέρμανση του εισερχόμενου μίγματος. Για το λόγο αυτό, οι σωλήνες που χρησιμοποιούνται από την έξοδο του κορεστή μέχρι και την είσοδο του χρωματογράφου καλύπτονται με θερμαντικό μανδύα, ο οποίος διατηρεί τη θερμοκρασία τους στους 150°C περίπου.

4.4 Σύστημα ανάλυσης προϊόντων και αντιδρώντων

Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων αποτελείται από:

- τον αέριο χρωματογράφο και
- τους αναλυτές αερίων.

Αέριος χρωματογράφος: Η αέρια χρωματογραφία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών, οι οποίες κατανέμονται σε δύο φάσεις, την κινητή και την ακίνητη. Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των φάσεων αυτών και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στην προσροφητική τους ικανότητα πάνω στην ακίνητη φάση.

Χρησιμοποιούνται δυο είδη ανιχνευτών

1. οι ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID)
2. οι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD)

Οι τελευταίοι αποτελούνται από τα εξής βασικά τμήματα:

- τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας
- τις χρωματογραφικές στήλες
- τη φιάλη αερίου (He)

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας εκτελεί τη βασική λειτουργία του χρωματογράφου και σκοπός του είναι να μετρά την ποσότητα των συστατικών στο φορέα του κατά την έξοδό τους από τη χρωματογραφική στήλη.

Οι χρωματογραφικές στήλες, είναι σωληνοειδείς αγωγοί που περιέχουν ένα υγρό ή ένα πορώδες ή πολυμερές υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διάφορους τύπους μορίων όπως το διηθητικό χαρτί.

Όλοι οι χρωματογράφοι έχουν μία ή περισσότερες χρωματογραφικές στήλες. Αξιοσημείωτο είναι ότι η επιλογή της ενδεικνυόμενης στήλης εξαρτάται άμεσα από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που αναλύονται κάθε φορά. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρήση δύο ή και περισσότερων στηλών σε σειρά.

Οι στήλες ταξινομούνται σε:

1. Packed: είναι σωλήνες μεγάλης διαμέτρου (3,2 έως 6,3 mm) από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί και περιέχουν ένα υλικό μόνιμα σε στερεή κατάσταση. Το μήκος τους κυμαίνεται από 1 έως 5 m.
2. Τριχοειδείς σωλήνες: είναι σωλήνες μικρής διαμέτρου (0,1 έως 0,53mm) και περιέχουν υλικό σε υγρή φάση. Το μήκος τους κυμαίνεται από 15 έως 100 m. Ενώ είναι πιο δύσχρηστες, πιο ευπαθείς στο οξυγόνο και έχουν μικρή ακρίβεια, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα και έχουν τη δυνατότητα ανάλυσης περισσότερων στοιχείων από αυτές με πληρωτικό υλικό.

Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ο αέριος χρωματογράφος είναι τύπου TCD Shimadzu (GC-14B) TCD/FID Gas Chromatograph με στήλη Poropak Q, ικανή να αναλύει αλκοόλες και ελαφρούς υδρογονάνθρακες.

Η διαδικασία ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο γίνεται με τον τρόπο που περιγράφεται παρακάτω. Το φέρον αέριο εισέρχεται στον χρωματογράφο μέσω ενός δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 1/8 in. Το φέρον αέριο εισέρχεται πρώτα στη στήλη, έπειτα στον ανιχνευτή και στη συνέχεια απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια ακολουθεί η εισαγωγή του προς ανάλυση αερίου μίγματος, εφόσον όμως οι θερμοκρασίες της στήλης, του ανιχνευτή και του εγχυτήρα έχουν φτάσει σε κατάλληλες τιμές, ώστε όλα τα συστατικά του μίγματος μετά την είσοδο τους στο χρωματογράφο να εξαερωθούν ταυτόχρονα. Οι θερμοκρασίες αυτές επιλέχθηκαν ίσες με 80°C για τη στήλη, 120°C για τον εγχυτήρα και 140°C για τον ανιχνευτή.

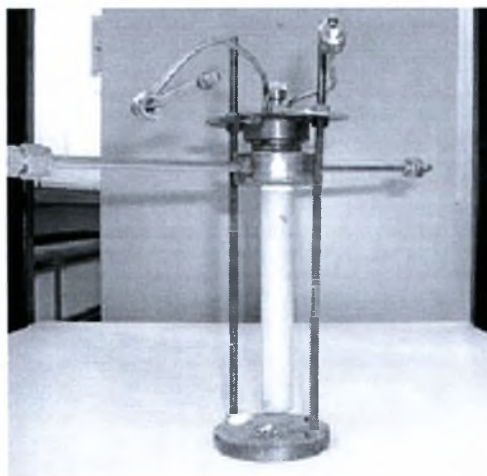
Αναλυτές αερίων: Οι αναλυτές αερίων χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του ποσοστού των στοιχείων σε μίγμα άγνωστης σύστασης, παρέχοντας μεγάλη ακρίβεια και συνεχή καταγραφή μέτρησης. Η χρήση τους λοιπόν είναι αναγκαία, καθώς ελέγχουν και καταγράφουν τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των αερίων σε διάφορες χημικές αντιδράσεις.

Οι αναλυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος είναι:

- Ανάλυση CO, CO₂ και CH₄: Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14.
- Ανάλυση H₂ : Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17.

4.5 Αντιδραστήρας

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας σωληνοειδούς γεωμετρίας σταθεροποιημένης ζirkονίας (ZrO₂) με οξείδιο του Υτρίου (8% mole Y₂O₃) συνολικού όγκου 30 cm³ με εξωτερική διάμετρο 19,65 mm, κλειστός στο ένα του άκρο με επίπεδο πυθμένα. Το ανοικτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon το οποίο βρίσκεται σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Στην κεφαλή προσαρμόζεται ένας σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο υπάρχει συνεχή ροή νερού που λειτουργεί ως ψυκτικό, με σκοπό την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 100°C περίπου.



Σχήμα 4.5 Αντιδραστήρας YSZ κυλινδρικού τύπου.

Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται διαμέσου ειδικών διόδων που είναι τοποθετημένοι στην κεφαλή, από σωλήνα (1/8") ανοξείδωτου χάλυβα. Στο άκρο της διόδου εισόδου των αντιδρώντων είναι προσαρμοσμένος ένας σωλήνας τύπου quartz, με τριχοειδή στένωση στο κάτω του άκρο (περίπου 1cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη). Έτσι, τα αντιδρώντα οδηγούνται μέσω της διόδου εισόδου στο σωλήνα quartz, όπου επιταχύνονται λόγω της τριχοειδούς στένωσης και προσκρούουν πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Με αυτό τον τρόπο, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται συνεχώς. Η επιλογή του σωλήνα quartz έγινε καθώς οι σωλήνες από Pyrex δεν αντέχουν στις θερμοκρασίες λειτουργίας της αντίδρασης (~800°C).

Η εναπόθεση των ηλεκτροδίων της Pt γίνεται στην εξωτερική και εσωτερική πλευρά του πυθμένα αντίστοιχα. Στην εσωτερική πλευρά του κυλίνδρου της YSZ εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) του ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελεί συγχρόνως και τον καταλύτη της προς μελέτη αντίδρασης. Το ηλεκτρόδιο εργασίας έχει τη μορφή λεπτού πορώδους στρώματος, πάχους 5-20 μm. Επιπλέον, στην εξωτερική πλευρά του πυθμένα εναποτίθενται δύο διαφορετικά στρώματα Pt ημικυκλικού σχήματος που απέχουν μεταξύ τους περίπου 0,5 cm. Τα δύο αυτά στρώματα διαφέρουν ως προς το μέγεθος αφού το ένα είναι διπλάσιο του άλλου. Το στρώμα που καταλαμβάνει τη μεγαλύτερη επιφάνεια έχει το ρόλο του ηλεκτροδίου μέτρησης (counter electrode) ενώ το άλλο το ρόλο του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode). Σκοπός αυτής της διαφοροποίησης στο μέγεθος είναι η όσο το δυνατόν μικρότερη πόλωση του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Ο πυθμένας του σωλήνα της ζirkονίας στηρίζεται σε μία κεραμική βάση, η οποία με τη σειρά της στηρίζεται σε μια μεταλλική βάση από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόδια συνδέονται με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα του ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με αγωγούς ευγενών μετάλλων.

Η κεφαλή και η μεταλλική βάση συνδέονται μηχανικά ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη επαφή μμεταξύ των ηλεκτροδίων με τα σύρματα επαφής και να υπάρχει ικανοποιητική στήριξη του σωλήνα YSZ ανάμεσα στις μεταλλικές βάσεις. Όλο το σύστημα τοποθετείται σε κυλινδρικό κάθετο φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλα ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης (variac).



Σχήμα 4.6 Τροφοδοτικό τάσης τύπου Variac.

4.6 Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των αποτελεσμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτρονικός υπολογιστής σε συνδυασμό με κατάλληλο λογισμικό.

Χρωματογράφος: Υποστηρίχθηκε με το λογισμικό, on line ανάκτησης δεδομένων Class VP, που επιτρέπει την προβολή των χρωματογραφημάτων καθώς αυτά εξελίσσονται, την ανάλυση και την αποθήκευση των μετρήσεων.

Ροόμετρα μάζας : Το πρόγραμμα Smart DDE σε συνδυασμό με το υπολογιστικό πακέτο Excel έδινε συνεχώς πληροφορίες για τη λειτουργία των ροομέτρων, επιτρέποντας ταυτόχρονα και τις μεταβολές της ροής.

4.7 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Το πρώτο βήμα της πειραματικής διαδικασίας είναι η παρασκευή του διαλύματος αιθανόλης-νερού και η τοποθέτησή του στον κορεστή. Με το άνοιγμα της παροχής του αζώτου, αυτό εισέρχεται στον κορεστή και κατακρατά ατμούς αιθανόλης και νερού. Το άζωτο αποτελεί το carrier του μίγματος. Στην έξοδο του κορεστή και πριν τον αντιδραστήρα υπάρχει μία βαλβίδα, η οποία ανάλογα με την θέση που βρίσκεται κάθε φορά επιτρέπει ή εμποδίζει την είσοδο των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Αρχικά προσδιορίζεται το ποσοστό των αερίων νερού και αιθανόλης που θα εισαχθεί στον αντιδραστήρα. Το μίγμα νερού-αιθανόλης-αζώτου εισέρχεται στον χρωματογράφο σε αέρια μορφή όπου και γίνεται η ανάλυσή του.

Στη συνέχεια με αλλαγή της θέσης της βαλβίδας το μίγμα οδηγείται στον αντιδραστήρα όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση μετασχηματισμού της αιθανόλης σύμφωνα με την σχέση:



Το μίγμα των προϊόντων και των αντιδρώντων που απομένει διαβιβάζεται και αυτό στον αέριο χρωματογράφο, όπου γίνεται η ανάλυσή του. Μετά από εκεί το μίγμα καταλήγει, αφού πρώτα γίνει συμπύκνωση, στους αναλυτές αερίων, όπου και προσδιορίζεται η σύσταση του H_2 , CO , CO_2 και του CH_4 . Στην τελική φάση, τα αέρια κινούνται προς τον απαγωγό, αφού πρώτα περάσουν από το ροόμετρο φουσαλίδας.

5. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ ΥΔΡΑΤΜΟ

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που σχετίζονται με την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό. Αρχικά, παρατίθενται κάποια απαραίτητα στοιχεία γύρω από την κατάλυση, προκειμένου να αποκτήσει ο αναγνώστης το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο, ενώ στη συνέχεια γίνεται ανάλυση της διαδικασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν.

5.2 Κατάλυση

5.2.1 Καταλύτης και καταλυτικές διεργασίες

Κάθε ουσία ή σώμα, η οποία μεταβάλλει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας ορίζεται ως καταλύτης. Σύμφωνα με τη θεωρία της ενέργειας ενεργοποίησης, ο μηχανισμός της αντίδρασης θα πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε η παρουσία του καταλυτικού υλικού να ελαττώνει την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης. Η ελάχιστη αυτή ενέργεια που απαιτείται ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Οι καταλύτες επιδρούν στο ρυθμό μιας αντίδρασης, καθώς με τη δράση τους επιτυγχάνεται ένας διαφορετικός μηχανισμός αντίδρασης, κάθε βήμα του οποίου μπορεί να έχει χαμηλότερη είτε υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τη μη καταλυτική αντίδραση. Οι καταλύτες αποτελούνται από: α) το φορέα, β) την καταλυτικά ενεργό φάση και γ) από τους τους προωθητές.

Το απαιτούμενο εμβαδόν επιφανείας για τη διασπορά της καταλυτικά ενεργού φάσης παρέχεται από τον φορέα. Η καταλυτικά ενεργός φάση, που συνήθως είναι μέταλλο ή ημιαγωγός, είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ενεργών κέντρων για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Τέλος, οι προωθητές χρησιμοποιούνται σε μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των ppm για την αύξηση του ρυθμού αντίδρασης.

Τα γενικά χαρακτηριστικά της κατάλυσης είναι τα εξής:

1. Ένας καταλύτης επιταχύνει μια αντίδραση, παρέχοντας εναλλακτικούς δρόμους σχηματισμού των προϊόντων στους οποίους κάθε στάδιο παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σύγκριση με την ομογενή μη-καταλυτική αντίδραση.
2. Απαιτούνται μικρές ποσότητες καταλυτικών ενεργών κέντρων για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων.
3. Η κατάλυση δεν επηρεάζει τη μετατροπή στην ισορροπία. Ένας καταλύτης, που επιταχύνει την αντίδραση προς τα δεξιά, καταλύει εξίσου και την αντίδραση προς τα αριστερά.
4. Οι καταλύτες μπορούν να μεταβάλλουν δραστικά την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης.

Οι καταλυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Ομογενείς
- Ετερογενείς

Στις ομογενείς συγκαταλέγονται εκείνες οι διεργασίες στις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, ενώ στις ετερογενείς εκείνες στις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις.

Τα στάδια για τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα σε ετερογενή συστήματα είναι τα ακόλουθα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την κύρια μάζα της αέριας φάσης στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη.
2. Εσωτερική διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό του καταλύτη.
3. Χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα.
4. Χημική αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων αντιδρώντων προς το σχηματισμό προϊόντων.
5. Εκρόφηση προσροφημένων προϊόντων.
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό του καταλύτη προς την εξωτερική επιφάνειά του.
7. Διάχυση των προϊόντων από την διεπιφάνεια προς τον κύριο όγκο της αέριας φάσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια καταλύτη Pt, με στόχο την μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου.

5.3 Αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό

Η καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό (ethanol steam reforming) προς παραγωγή υδρογόνου είναι αναμφισβήτητα μια πολλά υποσχόμενη διεργασία, στην οποία έχουν εστιάσει τις προσπάθειές τους τελευταία διάφορες ερευνητικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένου του εργαστηρίου Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας. Από πλευράς θερμοδυναμικής, η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό είναι πλήρως εφικτή για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμου [60-64].

Το κυριότερο ίσως πρόβλημα κατά την τροφοδοσία μιας κυψελίδας με καύσιμο διαφορετικό του καθαρού H_2 , είναι ο σχηματισμός άνθρακα, τα μόρια του οποίου προσροφώνται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη της ανόδου, καθιστώντας τη λειτουργία του ηλεκτροδίου προβληματική.

Η αντίδραση της αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη και λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των $800^{\circ}C$). Το απαιτούμενο ποσό θερμότητας μπορεί να προσδοθεί με την καύση ενός μέρους του καυσίμου. Από την άλλη όμως, το ποσό της θερμότητας που αποβάλλεται από το ηλεκτρόδιο του SOFC είναι αρκετά υψηλό, ώστε να τροφοδοτήσει την αναμόρφωση του καυσίμου με υδρατμό, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται εξωτερικός αναμορφωτής.

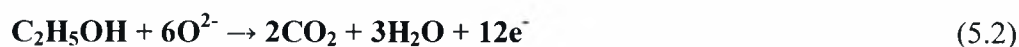
Αντιθέτως, κατά την εξωτερική αναμόρφωση, το H_2 συχνά παράγεται μέσα σε ένα εξωτερικό αναμορφωτή, από την αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό υδρογονανθράκων, όπως το φυσικό αέριο, το μεθάνιο και η αιθανόλη.

Συγκριτικά λοιπόν, στις κυψελίδες εσωτερικής αναμόρφωσης (internal reforming, IR-SOFC) επιτυγχάνεται εξοικονόμηση της ενέργειας του καυσίμου που θα καταναλώνονταν στον εξωτερικό αναμορφωτή, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της μετατροπής ενέργειας του συνδυασμένου συστήματος [65]. Στην περίπτωση της απευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης SOFC (DIR-SOFC), η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό λαμβάνει χώρα απευθείας πάνω στην άνοδο. Επομένως, το υλικό της ανόδου πρέπει να είναι κατάλληλο για τη συγκεκριμένη αντίδραση αναμόρφωσης.

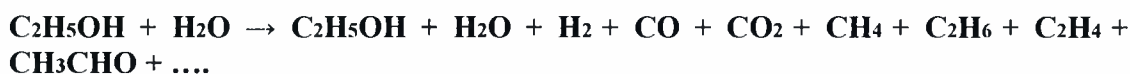
Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό είναι [66]:



Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να ξαναγραφεί ως το άθροισμα των δύο ακόλουθων αντιδράσεων:



Κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, διάφορες ενώσεις εμφανίζονται στην έξοδο του αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων και των παραπροϊόντων, καθώς επίσης και αιθανόλης και νερού που δεν έχουν αντιδράσει:



Για τη διεξαγωγή της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης απαιτείται κατάλληλος καταλύτης, ο οποίος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα και θερμοχημική σταθερότητα. Επιπλέον, πολύ σημαντικό παράγοντα αποτελεί και η εκλεκτικότητα που παρουσιάζεται προς παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

5.4 Παρασκευή του καταλύτη

Η παρασκευή του καταλυτικού στρώματος και των ηλεκτροδίων έγινε με την τεχνική της εναπόθεσης (βαφή). Στην παρούσα περίπτωση έγινε εναπόθεση πολύ λεπτών στρωμάτων “πάστας” (παχύρρευστο διάλυμα) λευκόχρυσου πάνω στις δύο πλευρές του πυθμένα του σωλήνα από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια.

Για την απομάκρυνση πιθανών ακαθαρσιών, ο σωλήνας θερμάνθηκε πολύ αργά έως τους 900°C και στη συνέχεια ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, επίσης αργά, όπου και εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Αφού ολοκληρώθηκε η επάλειψη της πάστας του λευκόχρυσου ακολούθησε ξήρανση του σωλήνα και των

ηλεκτροδίων για 30 περίπου λεπτά στους 120°C και αμέσως μετά θέρμανσή του μέχρι τους 500°C, με αργή παροχή αέρα. Για να επιτευχθεί η αργή καύση του διαλύτη της πάστας του λευκόχρυσου και να προσκολληθούν όσο το δυνατόν καλύτερα οι κρυσταλλίτες της Pt στην επιφάνεια του πυθμένα της ζirkονίας, ο σωλήνας παρέμεινε στη θερμοκρασία των 500°C για δυο περίπου ώρες. Μετά την καύση του οργανικού διαλύτη η θερμοκρασία του φούρνου αυξήθηκε στους 850°C, όπου και παρέμεινε για 30 λεπτά. Σε όλα τα στάδια η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με αργό ρυθμό (200°C), έτσι ώστε να αποφευχθεί τόσο η πιθανή θραύση του σωλήνα, όσο και ο σχηματισμός “σκασιμάτων” (blistering) στα ηλεκτρόδια.

Η θέρμανση στους 850°C πραγματοποιείται προκειμένου να σταθεροποιηθεί ο καταλύτης, αφού πρώτα υποστεί πυροσυσσωμάτωση (sintering). Η τελευταία οδηγεί στο σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα η έκταση της τριεπιφάνειας (μετάλλου-στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης) και κατά συνέπεια η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής να είναι μικρή.

Ο σχηματισμός των πολυκρυσταλλικών στρωμάτων πάχους 5-20 μm εξασφαλίζει πολύ καλή προσκόλληση των κόκκων του καταλύτη στην επιφάνεια του πυθμένα του σωλήνα της YSZ, με αποτέλεσμα την επίτευξη καλής ηλεκτρικής επαφής μεταξύ των κρυσταλλιτών του καταλύτη. Συνέπεια του τελευταίου είναι ολόκληρη η καταλυτική επιφάνεια να αντιλαμβάνεται τις προκαλούμενες ηλεκτρικές μεταβολές.

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις δεν επιτυγχάνεται ο επιδιωκόμενος βαθμός πυροσυσσωμάτωσης και συγκόλλησης του στρώματος της Pt πάνω στην επιφάνεια της YSZ, με αποτέλεσμα να εκτιμά κανείς μια φαινόμενη υπέρταση ενεργοποίησης.

5.5 Μεγέθη

Μετατροπή X (Conversion)

Το ποσοστό (%) της μετατροπής των αντιδρώντων, που αποτελεί και το μέτρο της αντιδραστικότητας τους, δηλώνεται με το μέγεθος X_{reactant} , το οποίο ορίζεται ως

$$X_{\text{reactant}} = \frac{100 \cdot (C_{\text{reactant in}} - C_{\text{reactant out}})}{C_{\text{reactant in}}} \quad (5.4)$$

Όπου: $C_{\text{reactant}, \text{in}}$ η %κ.ό. συγκέντρωση του συστατικού που πρόκειται να αντιδράσει και $C_{\text{reactant}, \text{out}}$ η %κ.ό. συγκέντρωση του συστατικού i που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να έχει αντιδράσει. Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο δείκτης 'reactant' αναφέρεται στην αιθανόλη.

Εκλεκτικότητα S (Selectivity)

Το μέγεθος της εκλεκτικότητας αναφέρεται στα προϊόντα της αντίδρασης και δείχνει το ποσοστό από τη διαθέσιμη, λόγω της αντίδρασης, ουσία που τελικά παράγεται. Με άλλα λόγια ορίζεται ως το πηλίκο των moles του σχηματιζόμενου επιθυμητού προϊόντος δια των moles του μετατρεπόμενου αντιδρώντος. Για την περίπτωση των προϊόντων που περιέχουν άνθρακα η γενικότερη έκφραση είναι

$$S_{\text{carbon-containing product}} = \frac{100 \cdot C_{\text{carbon-containing product}}}{n(C_{\text{EtOH in}} - C_{\text{EtOH out}})} \quad (5.5)$$

Όπου: n ο στοιχειομετρικός συντελεστής μεταξύ του προϊόντος που περιέχει άνθρακα και της αιθανόλης, $C_{\text{carbon-containing product}}$ το ποσοστό %κ.ό. του προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα, $C_{\text{EtOH in}}$ το ποσοστό %κ.ό. της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και $C_{\text{EtOH out}}$ το ποσοστό %κ.ό. της αιθανόλης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει. Έτσι συγκεκριμένα για την εκλεκτικότητα των CO , CO_2 , CH_4 και CH_3CHO οι αντίστοιχες σχέσεις θα είναι:

$$S_{\text{CO}} = \frac{100 \cdot C_{\text{CO}}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH, in}} - C_{\text{EtOH, out}})} \quad (5.6)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{100 \cdot C_{\text{CO}_2}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH, in}} - C_{\text{EtOH, out}})} \quad (5.7)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{100 \cdot C_{\text{CH}_4}}{2 \cdot (C_{\text{EtOH, in}} - C_{\text{EtOH, out}})} \quad (5.8)$$

$$S_{\text{Acet}} = \frac{100 \cdot C_{\text{Acet}}}{(C_{\text{EtOH},\text{in}} - C_{\text{EtOH},\text{out}})} \quad (5.9)$$

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου, ακολουθώντας ανάλογη λογική, στη γενικότερη περίπτωση που χρησιμοποιείται στο αντιδρών σύστημα αιθανόλη και νερό εκφράζεται από την παρακάτω σχέση.

$$S_{\text{H}_2} = \frac{100 \cdot C_{\text{H}_2}}{3 \cdot (C_{\text{EtOH},\text{in}} - C_{\text{EtOH},\text{out}}) + (C_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} - C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}})} \quad (5.10)$$

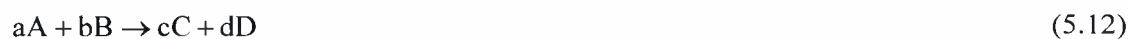
Σχηματισμός άνθρακα (coking)

Για τον υπολογισμό του σχηματιζόμενου άνθρακα εφαρμόστηκε ισοζύγιο εισερχομένων κι εξερχομένων από τον αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Η απόκλιση στο ισοζύγιο αυτό προσδιόριζε ποσοτικά και το ποσοστό του κωκ (coke) που σχηματιζόταν.

$$\text{coking} = \frac{100(C_{\text{EtOH},\text{in}} - C_{\text{EtOH},\text{out}})}{C_{\text{EtOH},\text{in}}} \quad (5.11)$$

Ενέργεια ενεργοποίησης E

Στη γενική περίπτωση της μονόδρομης αντίδρασης



ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A μπορεί να γραφεί ως

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad (5.13)$$

όπου το α εκφράζει την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών A και το β την τάξη της αντίδρασης ως προς το αντιδρών B. Η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης,

k , στην περίπτωση της ομογενούς αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Arrhenius

$$k = Ae^{\frac{E}{R_g T}} \quad (5.14)$$

Στην Εξ. 5.14 με A συμβολίζεται ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας, με E η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, με R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και με T (K) η θερμοκρασία. Λογαριθμίζοντας και τα δυο μέλη προκύπτει:

$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (5.15)$$

Με συνδυασμό των Εξ. 5.13 και 5.14 προκύπτει η σχέση

$$r = Ae^{\frac{E}{R_g T}} C_A^\alpha C_B^\beta \quad (5.16)$$

Από την Εξ. 5.15 γίνεται φανερό πως η κλίση της γραφικής παράστασης του $\ln k$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$) θα ισούται με $-E/R_g$. Στην περίπτωση των πειραμάτων που διεξήχθησαν υπήρχαν διαθέσιμα αποτελέσματα του ρυθμού ως προς τη θερμοκρασία για σταθερές συγκεντρώσεις, κι έτσι η τιμή της E προέκυψε από το διάγραμμα του $\ln r$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$). Ο όρος $C_A^\alpha C_B^\beta$ έχει μια άγνωστη αλλά σταθερή τιμή και είναι δυνατό να συνδυαστεί με τη σταθερά A , δίνοντας μια νέα A' [67].

Ο πειραματικός προσδιορισμός του ρυθμού παραγωγής ή κατανάλωσης, r_i , του συστατικού i δίνεται από τη σχέση

$$r_i = \frac{F \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot C_i}{100 \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{sec}}{\text{min}} \right)}, \text{ σε mol/sec} \quad (5.17)$$

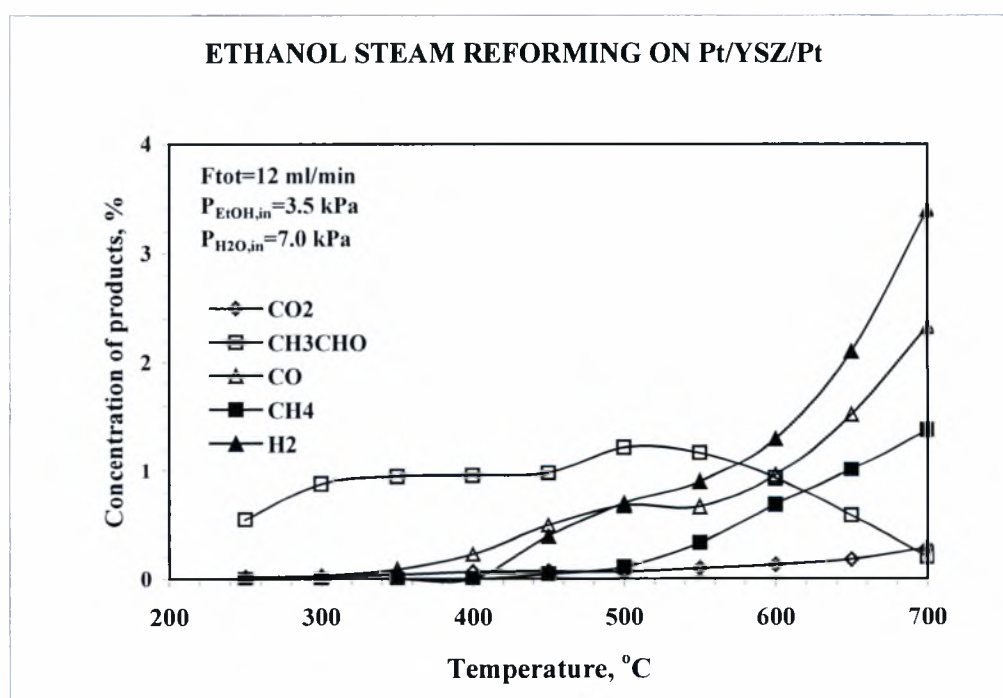
όπου F η ογκομετρική παροχή του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα μίγματος.

5.6 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο λευκόχρυσος (Pt). Αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η αντίδραση καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης, σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (250-700°C), με μερικές πιέσεις εισόδου αιθανόλης και νερού 3.5 kPa και 7.0 kPa αντίστοιχα και για διαφορετικές ροές τροφοδοσίας ($F_{\text{tot},1} = 12 \text{ ml/min}$, $F_{\text{tot},2} = 25 \text{ ml/min}$ και $F_{\text{tot},3} = 50 \text{ ml/min}$).

5.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται η μεταβολή της σύστασης του αερίου μίγματος αιθανόλης και υδρατμών στην έξοδο του αντιδραστήρα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αντικείμενο μελέτης αποτελεί η συμπεριφορά των συγκεντρώσεων των προϊόντων στις τρεις εξεταζόμενες ροές.



Σχήμα 5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=12 \text{ ml/min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0 \text{ kPa}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων της αντίδρασης της αιθανόλης για ροή τροφοδοσίας $F_{\text{tot}} = 12 \text{ ml/min}$. Όπως

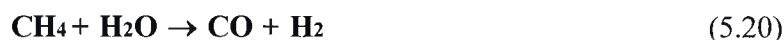
μπορεί κανείς να παρατηρήσει, η συγκέντρωση της ακεταλδεϋδης αυξάνεται σταδιακά έως τους 500°C, λόγω της παρακάτω αντίδρασης:



Από τους 500°C κι έπειτα η συγκέντρωση της ακεταλδεϋδης μειώνεται καθώς διασπάται σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



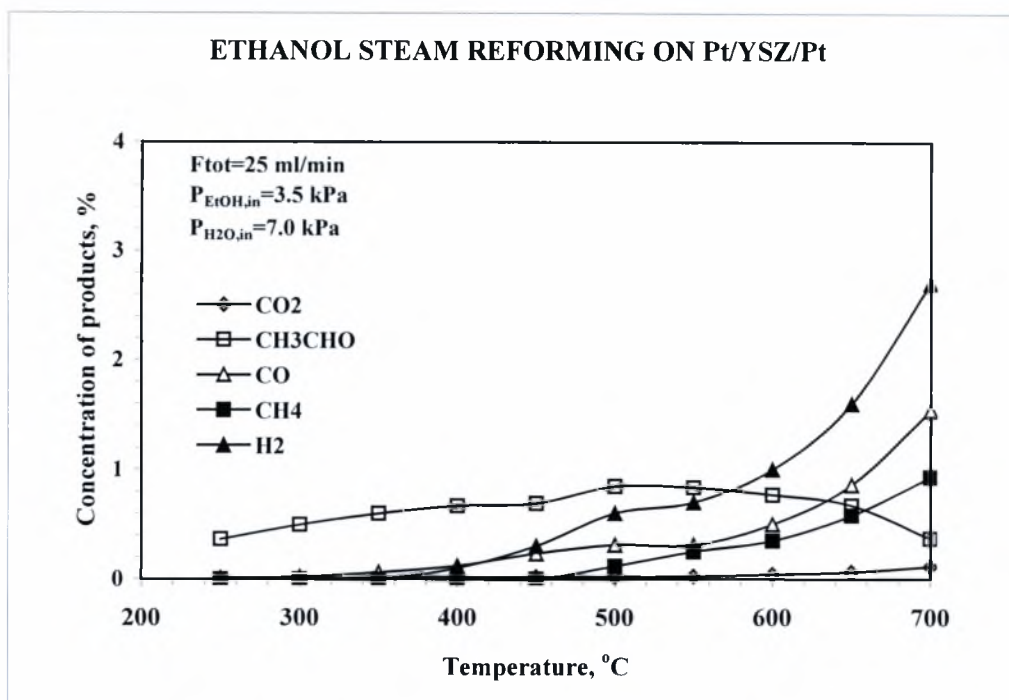
Ως συνέπεια της παραπάνω αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου αυξάνουν σταδιακά, καθώς η θερμοκρασία μεταβαίνει σε όλο και υψηλότερες τιμές. Η αυξητική αυτή τάση γίνεται ακόμα πιο έντονη από τους 500°C κι έπειτα για το μεθάνιο, και από τους 550°C κι έπειτα για το μονοξείδιο. Έτσι στους 700°C οι συγκεντρώσεις τους ανέρχονται σε 1.38% και 2.33% αντίστοιχα. Τα δύο αυτά προϊόντα αντιδρούν με τη σειρά τους με το νερό σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις:



Ως αποτέλεσμα των δύο παραπάνω αντιδράσεων, η συγκέντρωση του υδρογόνου παρουσιάζει αυξητική συμπεριφορά η οποία γίνεται ακόμα πιο έντονη με την άνοδο της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την τιμή 3.4% στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία..

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα όμως, το οποίο αποτελεί το προϊόν της πλήρους οξείδωσης της αιθανόλης, κυμαίνεται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από το παραπάνω σχήμα η αύξηση της συγκέντρωσής του εντείνεται μετά τους 550°C, φθάνοντας το 0.29% στους 700°C.

Στη ροή των 25 ml/min (Σχ. 5.2) οι γραφικές παραστάσεις των προϊόντων είναι παρόμοιες με την παραπάνω ροή.



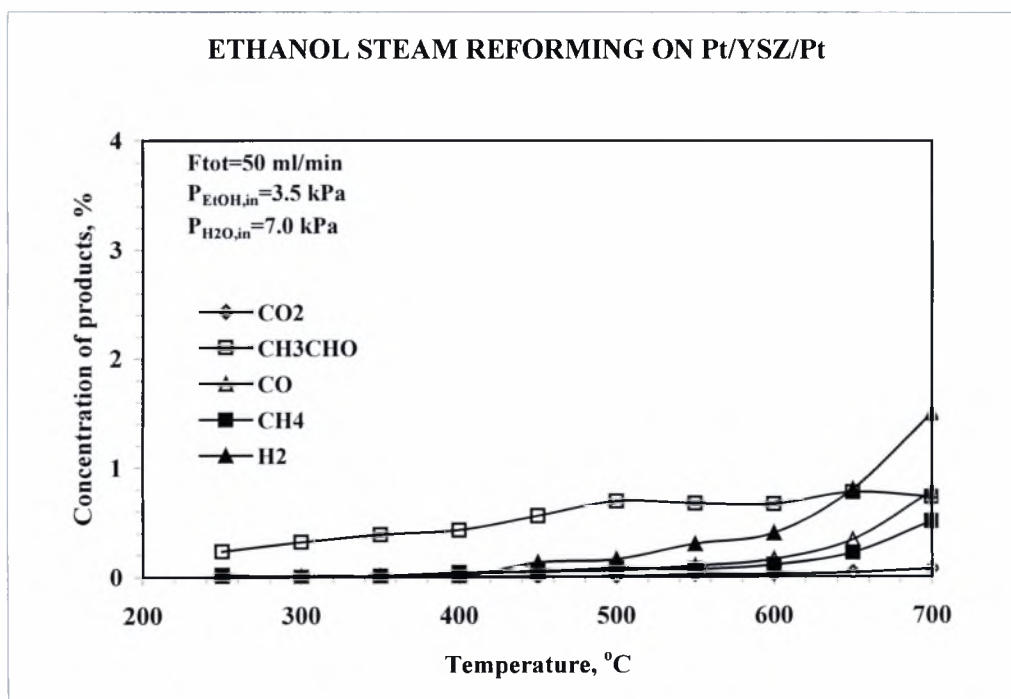
Σχήμα 5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa.

Και σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης αυξάνεται μέχρι τους 500°C και στη συνέχεια μειώνεται, με τη συνακόλουθη αύξηση των συγκεντρώσεων του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου (αντίδραση 5.19). Τα τελευταία λαμβάνουν τις τιμές των 1.54 και 0.93% αντίστοιχα στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία.

Το υδρογόνο με τη σειρά του αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, καθώς τα σχηματιζόμενα μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο αναμορφώνονται (αντιδράσεις 5.20 και 5.21). Στους 700°C, η συγκέντρωσή του ανέρχεται στο 2.7%. Τέλος, και σε αυτή τη ροή είναι εμφανές ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται σε πολύ μικρό ποσοστό (0.115%).

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί, ότι στη ροή των 25 ml/min οι τιμές των συστάσεων όλο των προϊόντων είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των 12 ml/min στις ίδιες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, αφού ο χρόνος παραμονής του αέριου μίγματος στον αντιδραστήρα σε υψηλότερες ροές είναι μικρότερος.

Το τελευταίο διάγραμμα αυτής της ενότητας αναφέρεται στη ροή των 50 ml/min, όπου η μορφή των καμπύλων συνεχίζει να παραμένει παρόμοια.



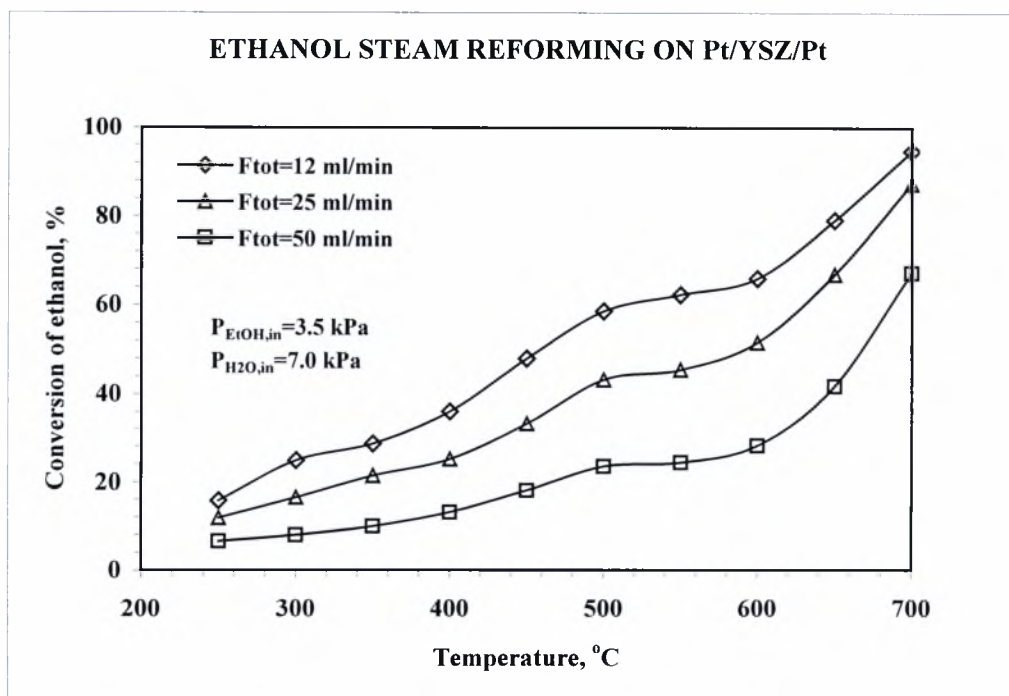
Σχήμα 5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των κύριων προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=50$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa.

Έτσι λοιπόν, το ποσοστό της συγκέντρωσης όλων των προϊόντων, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, πλην της ακεταλδεΐδης η συγκέντρωση της οποίας μειώνεται μετά τους 500°C. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει σχεδόν μηδενικό ποσοστό συγκέντρωσης (0.076%), λόγω της μη καλής οξείδωσης της αιθανόλης. Το προϊόν με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι το υδρογόνο και λαμβάνει τιμή ίση με 1.5% στους 700°C.

Τέλος, οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου ανέρχονται σε 0.78% και 0.51% αντιστοίχως.

5.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρατίθεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά την αναμόρφωσή της στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα YSZ με ηλεκτρόδια από Pt.



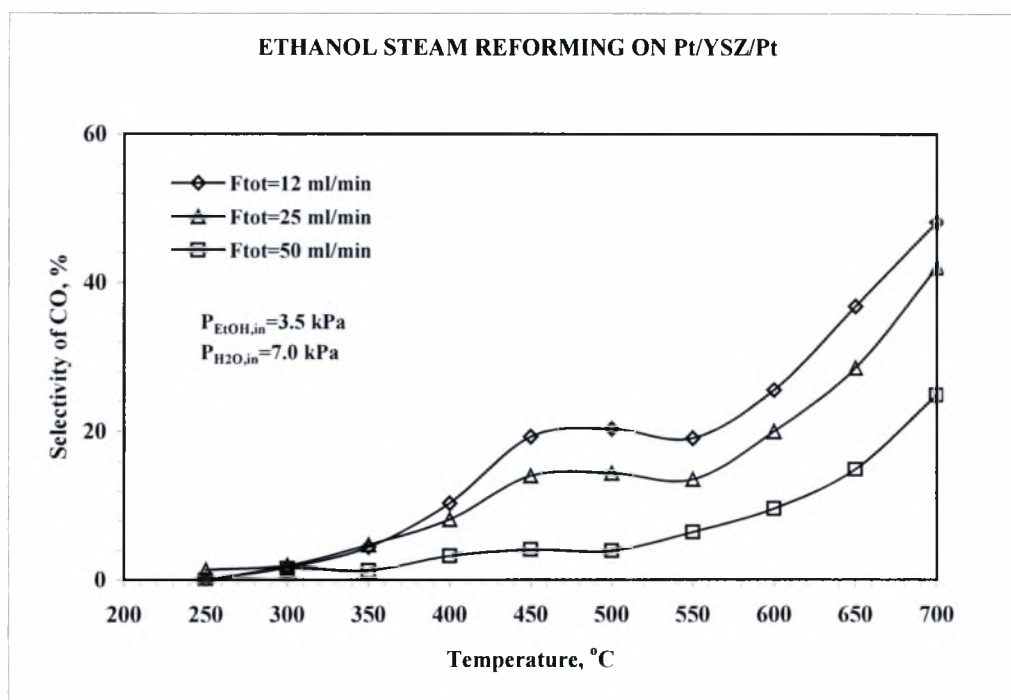
Σχήμα 5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές.

Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται ταυτόχρονη αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη από τους 550°C και άνω, όπως φαίνεται από την μεγαλύτερη κλίση των καμπυλών.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η συνολική ροή επιδρά σημαντικά στην μετατροπή της αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα όσο αυξάνεται η ροή τροφοδοσίας, μειώνεται το ποσοστό μετατροπής, εξαιτίας του χρόνου παραμονής του μίγματος στον καταλύτη. Έτσι, η μέγιστη τιμή της μετατροπής της αιθανόλης εμφανίζεται στη χαμηλότερη ροή των 12 ml/min και είναι ίση με 94.66% για θερμοκρασία λειτουργίας 700°C.

5.6.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες του CO για τις τρεις προαναφερθείσες ροές. Η συμπεριφορά των καμπυλών είναι παρόμοια και στις τρεις περιπτώσεις. Η εκλεκτικότητα παραμένει σχεδόν σταθερή στο εύρος των 450-550°C, παρουσιάζοντας, όμως, στη συνέχεια μια απότομη αύξηση έως τη θερμοκρασία των 700°C όπου εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της.

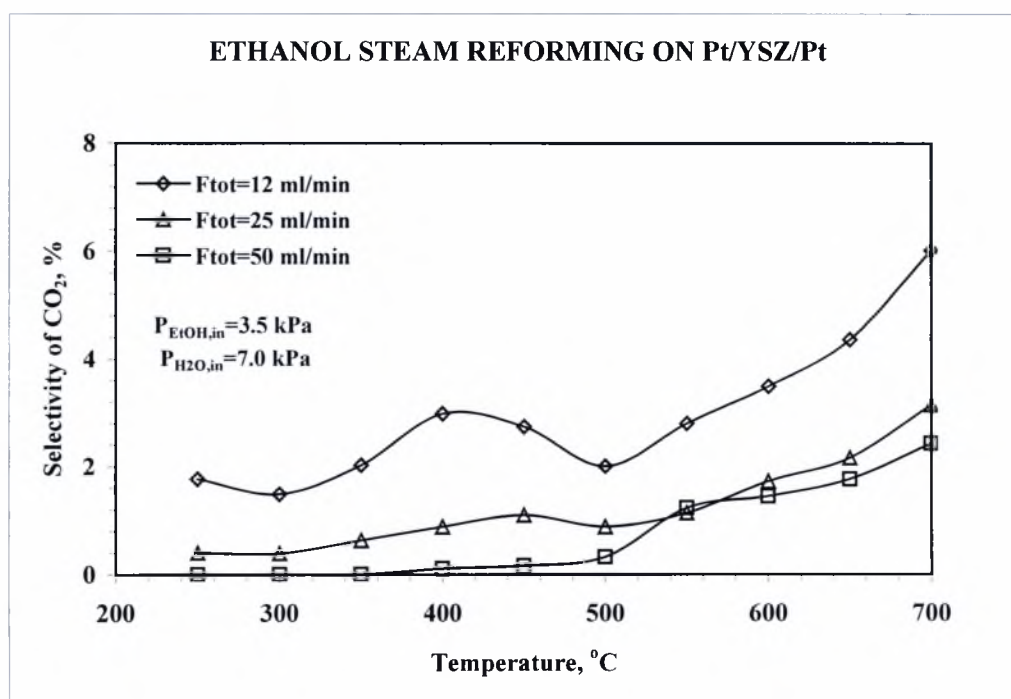


Σχήμα 5.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές.

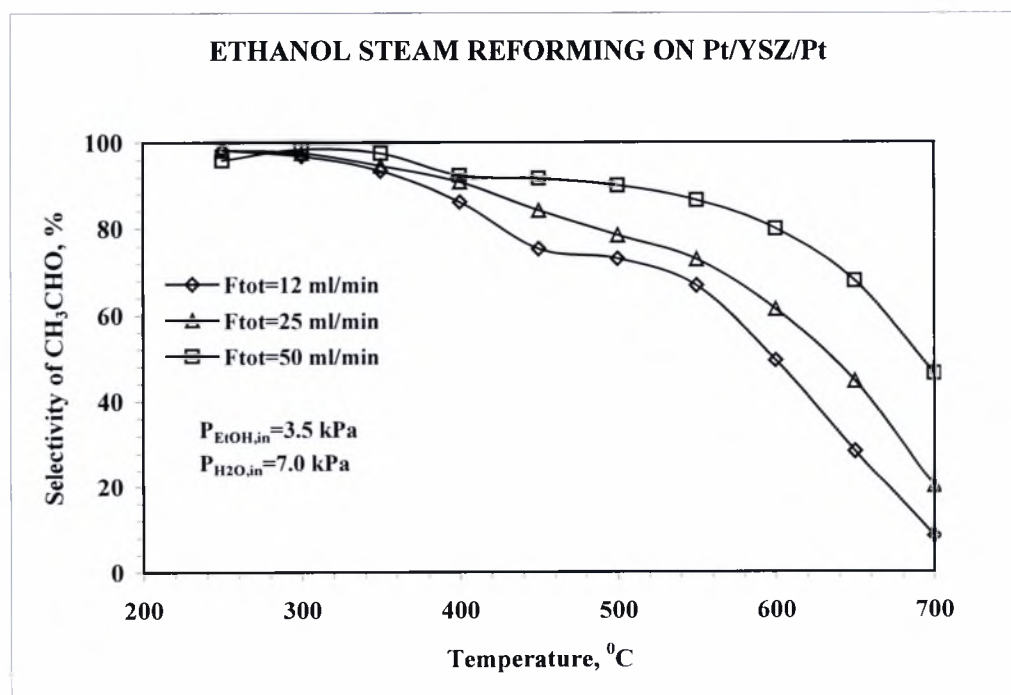
Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, μείωση της συνολικής ροής τροφοδοσίας συνεπάγεται αύξηση της εκλεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα, η οποία λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της (48.11%) σε θερμοκρασία ίση με 700°C στη ροή των 12 ml/min και η οποία είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των 50 ml/min (24.86%). Στην ίδια θερμοκρασία, η τιμή της εκλεκτικότητας του CO για τα 25 ml/min είναι 42 %.

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα του διοξειδίου του άνθρακα (Σχ.5.6), η συμπεριφορά της καμπύλης της εκλεκτικότητάς του στη ροή των 12 ml/min αποκλίνει σε σχέση με αυτές των 25 και 50 ml/min, στην περιοχή των 350-500°C, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Στη θερμοκρασία των 500°C, μπορεί κανείς να παρατηρήσει έντονη αύξηση της εκλεκτικότητας, καθώς η κλίση των καμπύλων μεταβάλλεται αρκετά απότομα. Το μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας, όπως είναι αναμενόμενο, εμφανίζεται στη ροή των 12 ml/min, λαμβάνοντας την τιμή 6% στη θερμοκρασία των 700°C.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 5.6 και 5.5, μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης η εκλεκτικότητα του CO είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με την αντίστοιχη του CO₂ στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 5.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO₂ για διάφορες ροές.



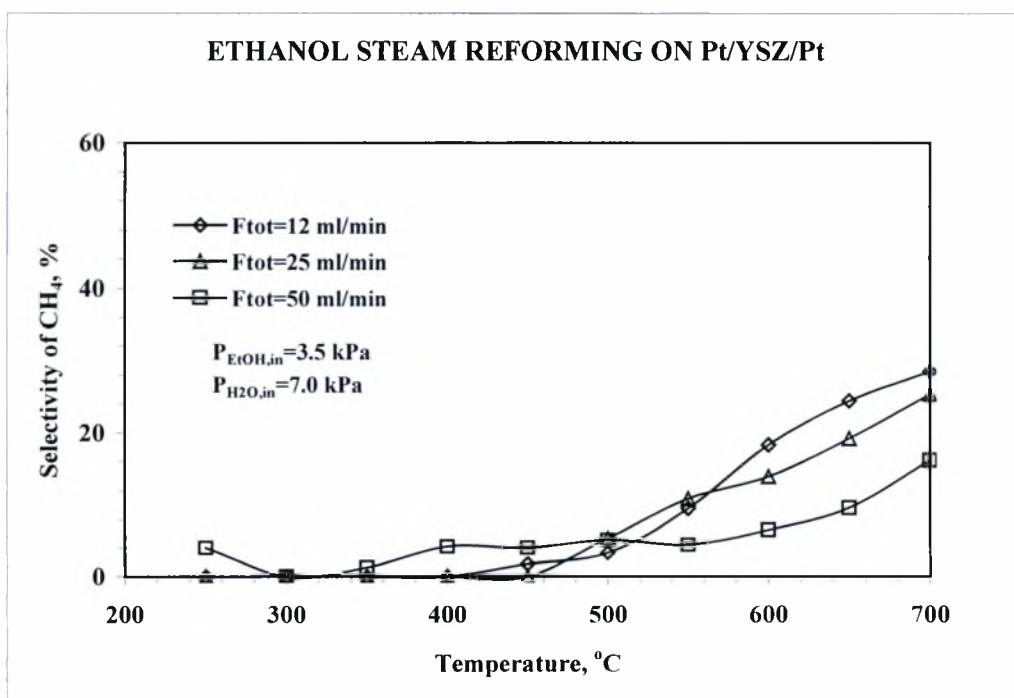
Σχήμα 5.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της CH₃CHO για διάφορες ροές.

Στο παραπάνω διάγραμμα 5.7 είναι εμφανής η πτωτική τάση του ποσοστού της εκλεκτικότητας της ακεταλδεΰδης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, η οποία οφείλεται

στη διάσπασή της σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο (αντίδραση 5.19). Τα τελευταία αντιδρώντας με τη σειρά τους με το νερό σχηματίζουν υδρογόνο, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα αντίστοιχα (αντιδράσεις 5.20 και 5.21).

Και στην περίπτωση της ακεταλδεϋδης η συμπεριφορά των καμπύλων και για τις τρεις ροές είναι παραπλήσια. Μεταξύ των θερμοκρασιών 250-550°C το ποσοστό της εκλεκτικότητας της μειώνεται σταδιακά, ενώ από τους 550°C και έπειτα παρουσιάζεται απότομη μείωση, λαμβάνοντας τις τιμές 8.38%, 20.19% και 46.46% για τις ροές 12, 25, και 50 ml/min αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του μεθανίου (Σχ. 5.8), παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση του ποσοστού της εκλεκτικότητάς του μέχρι τη θερμοκρασία 450°C για τις ροές των 25 και 50 ml/min, σε αντίθεση με τη ροή των 12 ml/min, όπου η αύξηση είναι πολύ πιο απότομη. Από τους 550°C κι έπειτα, η εκλεκτικότητα του μεθανίου αυξάνει απότομα λαμβάνοντας στους 700°C τις τιμές 28.49, 25.38 και 16.25% για τις ροές 12, 25 και 50 ml/min αντίστοιχα.



Σχήμα 5.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διάφορες ροές.

5.6.4 Επίδραση θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης

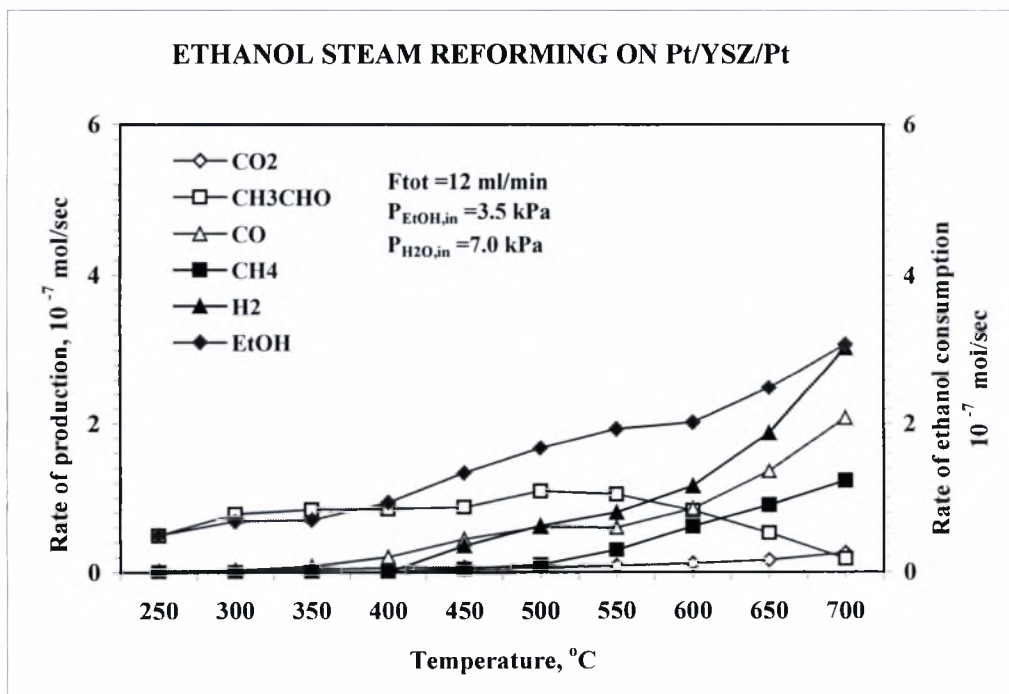
Στο διάγραμμα 5.9 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής των προϊόντων της αντίδρασης, καθώς και ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης για ροή ίση με $F_{tot}=12$ ml/min.

Όπως είναι αναμενόμενο, η άνοδος της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση τόσο του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων, όσο και του ρυθμού κατανάλωσης της αιθανόλης, ο οποίος λαμβάνει τη μέγιστη τιμή των 3.077×10^{-7} mol/sec στους 700°C .

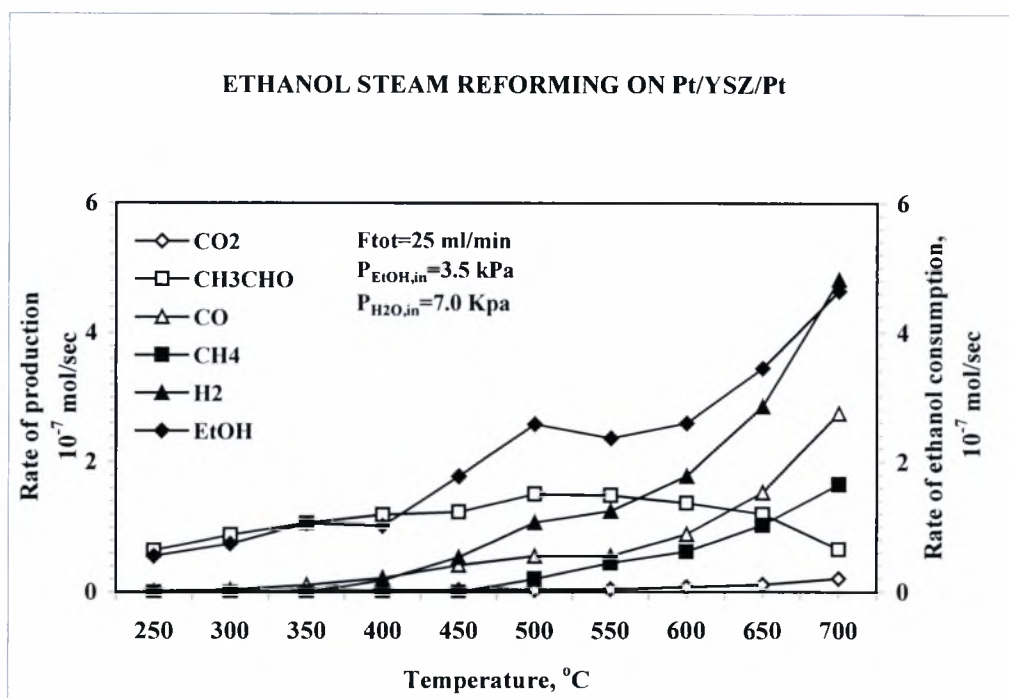
Αξιοσημείωτη είναι η μείωση του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης από τη θερμοκρασία των 500°C , όπου η τιμή του είναι 1.092×10^{-7} mol/sec, λαμβάνοντας τελικά την ελάχιστη τιμή των 0.181×10^{-7} mol/sec στους 700°C . Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης, σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μέγιστη τιμή των δύο αυτών προϊόντων είναι 2.079×10^{-7} mol/sec και 1.231×10^{-7} mol/sec αντιστοίχως, στους 700°C . Τα δύο αυτά προϊόντα αντιδρούν με τη σειρά τους με το νερό προς σχηματισμό υδρογόνου (αντιδράσεις 5.20, 5.21). Έτσι, δικαιολογείται η αύξηση του ρυθμού παραγωγής του υδρογόνου, ο οποίος λαμβάνει την τιμή 3.034 στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία. Τέλος, ο ρυθμός του CO_2 κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (0.26%).



Σχήμα 5.9 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=12$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa.

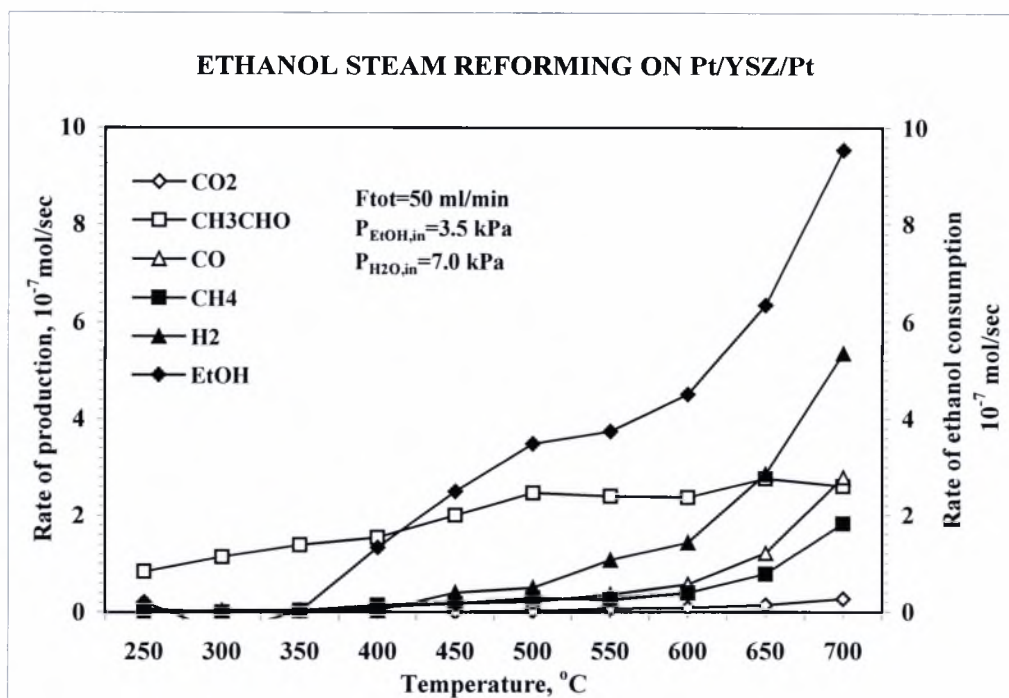


Σχήμα 5.10 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F_{tot}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH,in}=3.5$ kPa και $P_{H_2O,in}=7.0$ kPa.

Στο διάγραμμα 5.10 που παρατίθεται πιο πάνω, φαίνεται ο ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης των προϊόντων και της αιθανόλης αντίστοιχα, αλλά σε ροή ίση με 25 ml/min. Η συμπεριφορά των καμπύλων είναι παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση. Τόσο η καμπύλη καταστροφής της αιθανόλης όσο και παραγωγής των προϊόντων παρουσιάζει αυξητική τάση, εκτός της ακεταλδεΐδης, η οποία από τους 500°C κι έπειτα μειώνεται.

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι στη ροή των 25 ml/min η μέγιστη τιμή του ποσοστού καταστροφής της αιθανόλης στους 700°C είναι ίση με 4.642×10^{-7} mol/sec και μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των 12 ml/min, γεγονός που αιτιολογείται από τη σχέση 5.17 του ρυθμού κατανάλωσης της αιθανόλης.

Το τελευταίο διάγραμμα 5.11 αυτής της ενότητας απεικονίζει και πάλι το ρυθμό παραγωγής και κατανάλωσης των προϊόντων και της αιθανόλης αντίστοιχα, σε ροή 50 ml/min. Οι καμπύλες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις δύο προηγούμενες ροές. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι μέχρι τη θερμοκρασία των 450°C οι ρυθμοί σχηματισμού των CO₂, CO, CH₄ και H₂ είναι σχεδόν μηδενικοί. Ο ρυθμός παραγωγής της ακεταλδεΐδης παρουσιάζει μια έντονη αύξηση μέχρι και τους 550°C, όπου και ξεκινά η διάσπασή της λαμβάνοντας τελικά την τιμή των 2.602×10^{-7} mol/sec στη θερμοκρασία των 700°C.



Σχήμα 5.11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F_{\text{tot}}=50$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa.

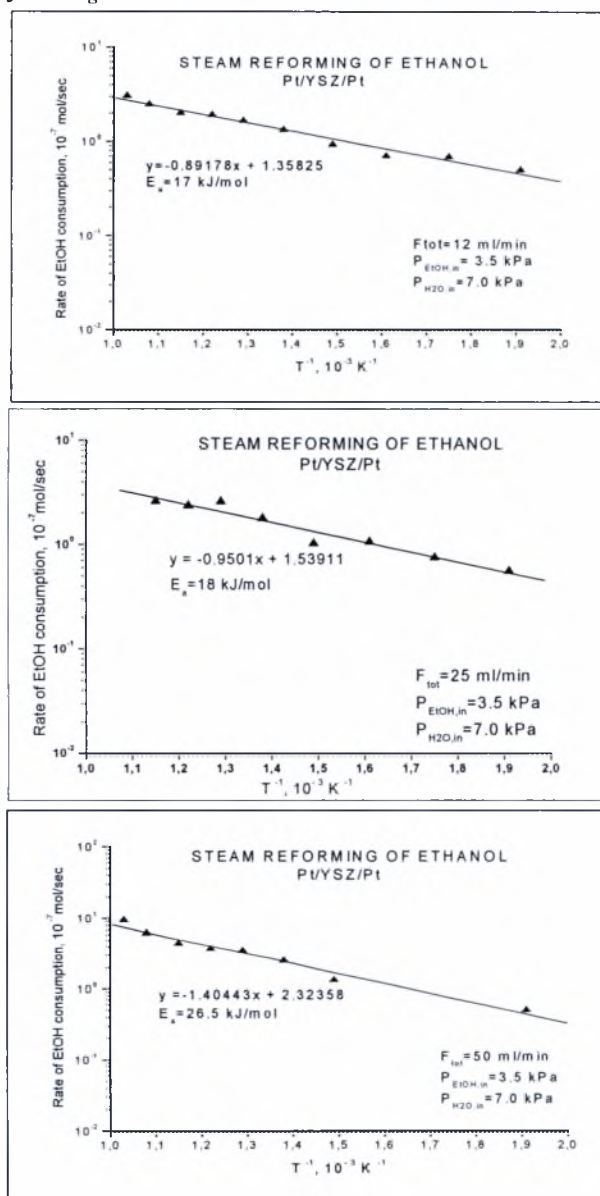
Στην περίπτωση της αιθανόλης, στις θερμοκρασίες των 250°C έως και 350°C ο ρυθμός κατανάλωσής της είναι ελάχιστος. Από τους 350 έως και τους 650°C παρατηρείται μια αύξηση ενώ από τους 650°C και έπειτα γίνεται ακόμα πιο έντονη.

Αξίζει να τονιστεί ότι και στις τρεις ροές, στις υψηλές θερμοκρασίες ($T>550^\circ\text{C}$) λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο μικτές (ετερο-ομογενείς αντιδράσεις). Με άλλα λόγια οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυρίως στην αέρια φάση και όχι στην επιφάνεια του καταλύτη. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

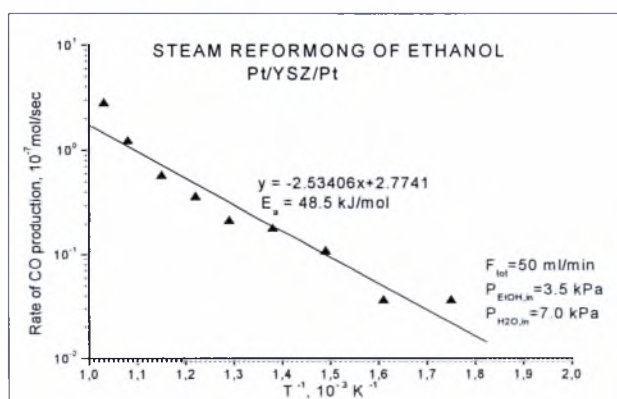
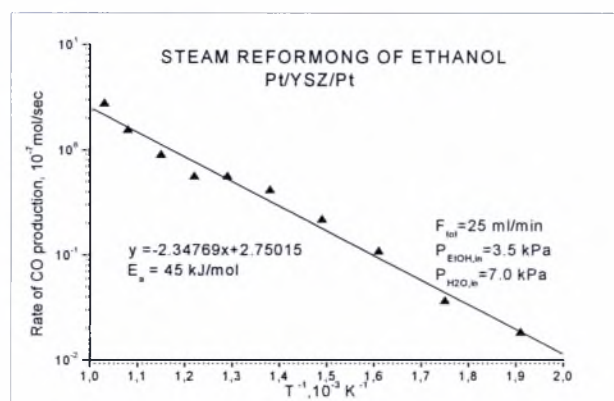
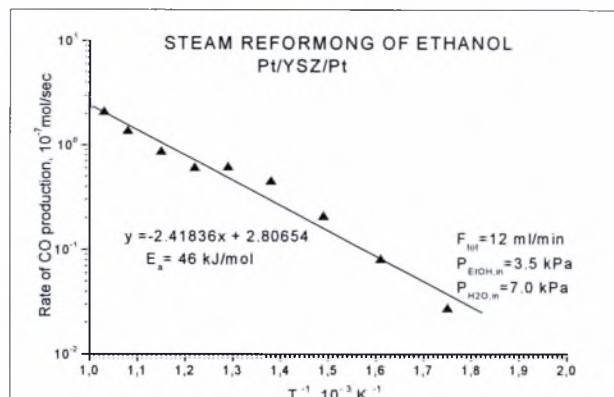
5.6.5 Αποτελέσματα της ενέργειας ενεργοποίησης

Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αντίδρασης αποτελεί απαραίτητο στοιχείο της συνολικότερης ανάλυσης και χαρακτηρισμού αυτής. Πειραματικά, ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται μέσω του ρυθμού αντίδρασης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Οι ενέργειες ενεργοποίησης οι οποίες προσδιορίστηκαν ήταν αυτές της αντίδρασης κατανάλωσης αιθανόλης όπως και του σχηματισμού του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, της ακεταλδεΐδης, του μεθανίου και του υδρογόνου.

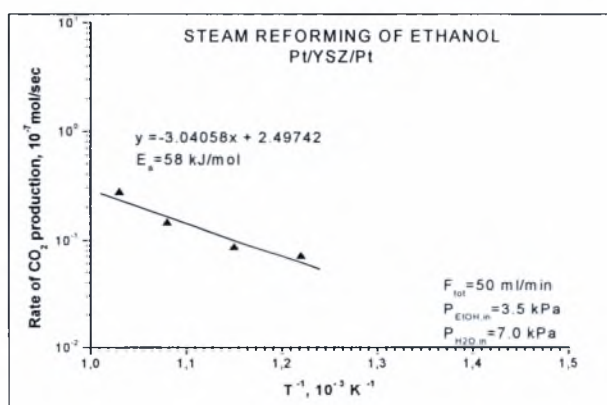
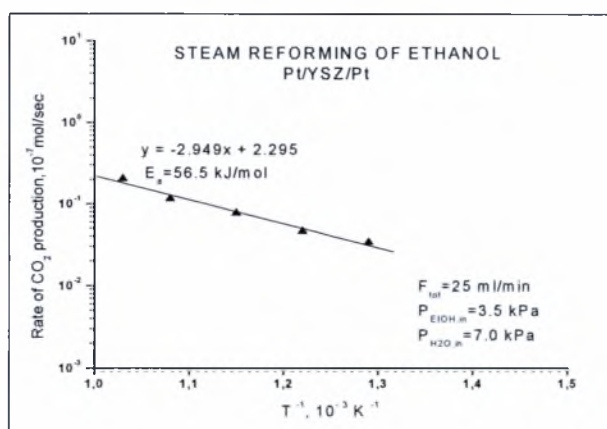
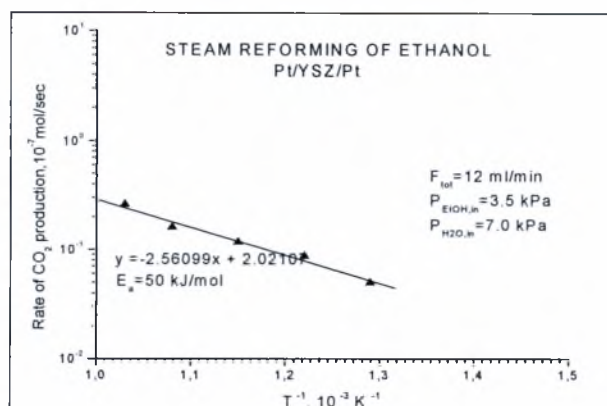
Η περιοχή θερμοκρασιών, όπου πραγματοποιήθηκαν οι παραπάνω υπολογισμοί είναι από 250-700°C. Τα σχήματα που ακολουθούν (5.12-5.17) αποτελούν τη γραφική παράσταση του υπολογισμένου ρυθμού συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, σε λογαριθμική κλίμακα, για τις τρεις ροές των 12 ml/min 25 ml/min και 50 ml/min. Οι κλίσεις των ευθειών που προκύπτουν κατά την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στα πειραματικά σημεία αντιστοιχούν στον όρο $-E/R_g$ (Εξ. 5.15), όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης και $R_g=8.314 \text{ J/mol K}$.



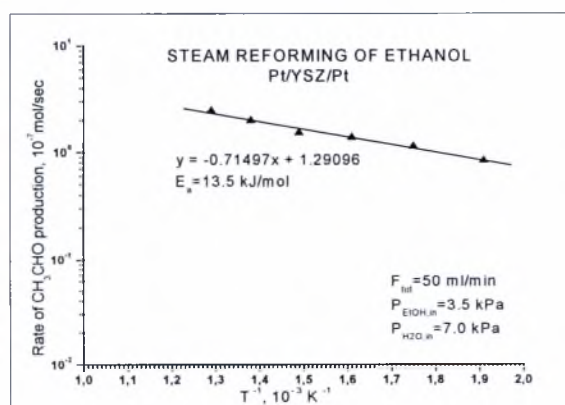
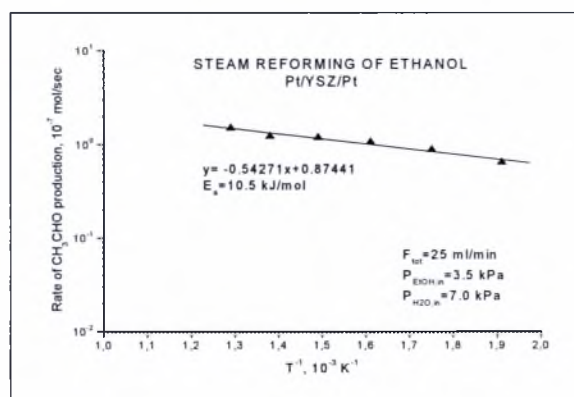
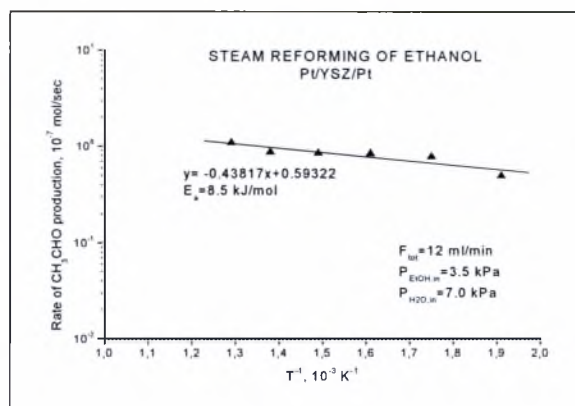
Σχήμα 5.12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της EtOH για διάφορες ροές



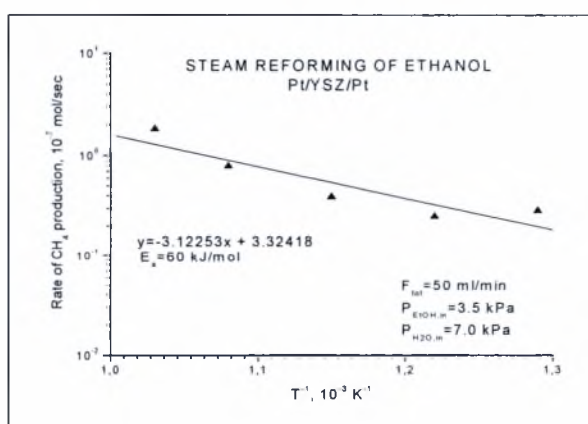
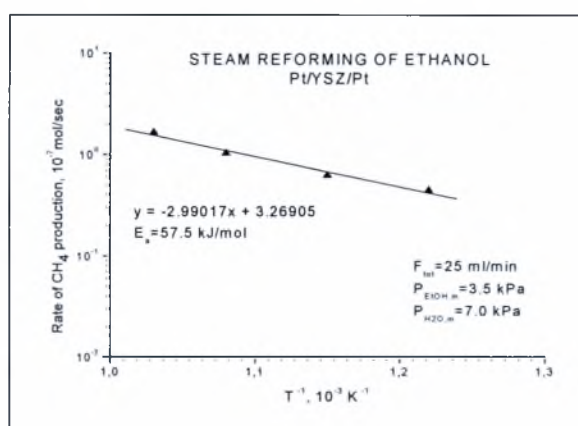
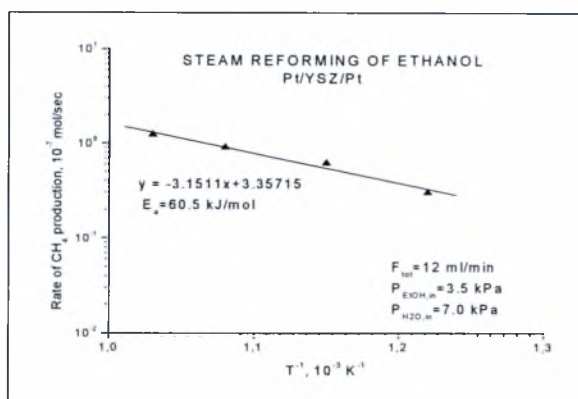
Σχήμα 5.13 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CO για διάφορες ροές.



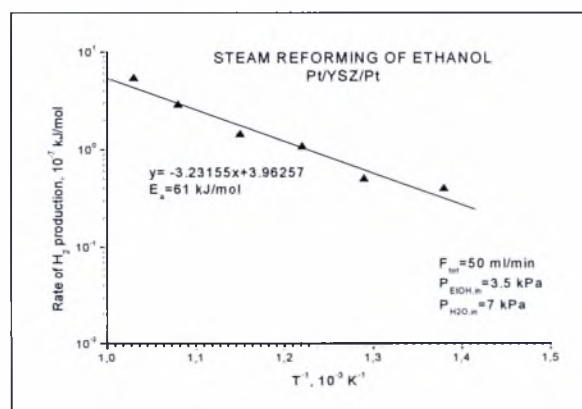
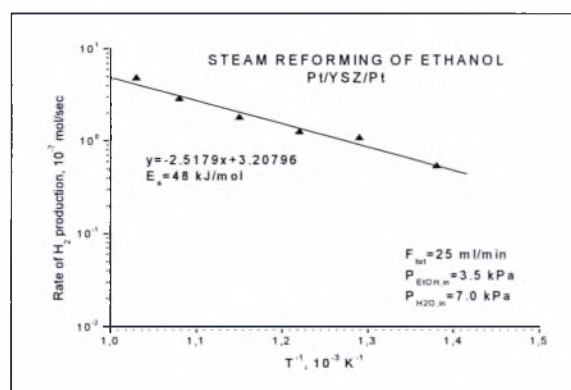
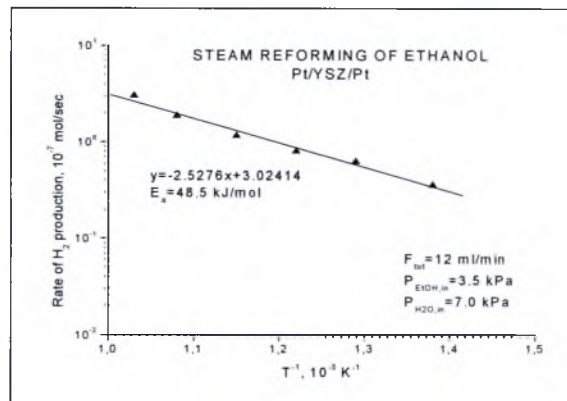
Σχήμα 5.14 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CO_2 για διάφορες ροές.



Σχήμα 5.15 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CH_3CHO για διάφορες ροές.



Σχήμα 5.16 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του CH_4 για διάφορες ροές.



Σχήμα 5.17 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς παραγωγής του H_2 για διάφορες ροές.

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψαν με την εφαρμογή της παραπάνω διαδικασίας για όλα τα προϊόντα καθώς και για την αιθανόλη απεικονίζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης

Χημική Ένωση	Ενέργεια Ενεργοποίησης		
	F _{tot} =12 ml/min	F _{tot} =25 ml/min	F _{tot} =50 ml/min
EtOH	19 kJ/mol	19.5 kJ/mol	26.5 kJ/mol
CO	46 kJ/mol	45 kJ/mol	49 kJ/mol
CO ₂	50 kJ/mol	56.5 kJ/mol	58 kJ/mol
CH ₃ CHO	8.5 kJ/mol	10.5 kJ/mol	13.5 kJ/mol
CH ₄	60.5 kJ/mol	57.5 kJ/mol	60 kJ/mol
H ₂	48.5 kJ/mol	48 kJ/mol	61 kJ/mol

Από τον πίνακα, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι οι τιμές ενεργοποίησης για την αιθανόλη και την ακεταλδεΐδη κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα. Από το γεγονός αυτό, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η αντίδραση παραγωγής της ακεταλδεΐδης από την αιθανόλη μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα, αφού το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για το σχηματισμό της κυμαίνεται περίπου στα 10 kJ/mol.

Από την άλλη πλευρά τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο του CH₄ όσο και του CO είναι αρκετά πιο υψηλή. Τα δυο αυτά προϊόντα προέρχονται από τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης που πραγματοποιείται από τους 550°C και άνω (αντίδραση 5.19).

Έτσι λοιπόν, για το σχηματισμό του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι απαραίτητη η παρουσία ενός καταλύτη, ο οποίος καλείται να διευκολύνει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Τέλος, για την περίπτωση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, παρατηρούμε ότι το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για το σχηματισμό τους είναι υψηλό και κυμαίνεται στα 55 kJ/mol και στις δυο περιπτώσεις.

5.7 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάστηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό με καταλύτη λευκόχρυσο (Pt) σε ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα YSZ. Ο ηλεκτρόδιο-καταλύτης από Pt, μελετήθηκε σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από 250 έως 700°C και για μερικές πιέσεις αιθανόλης και νερού $P_{\text{EtOH},\text{in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}=7.0$ kPa, αντίστοιχα. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύρια προϊόντα ήταν CH_3CHO , H_2 , CO , CH_4 και CO_2 σε χαμηλά όμως ποσοστά.. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες των 550°C, η παραγωγή των προϊόντων ήταν αποτέλεσμα ετερογενών αντιδράσεων, ενώ αντίθετα, σε υψηλότερες των 550°C, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνταν ήταν κατά κύριο λόγο ομογενείς.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε θερμοκρασίες άνω των 600°C παρατηρήθηκε ότι το ισοζύγιο εισερχομένων κι εξερχόμενων από τον αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν άνθρακα ήταν ελλειμματικό, δηλαδή τα προϊόντα που παράγονταν ήταν λιγότερα από τα αντιδρώντα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη κινητική των αντιδράσεων στις υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου παρουσιάζουν επιπλέον αύξηση από τους 550°C όπου και λαμβάνει χώρα η διάσπαση της CH_3CHO .

Τέλος, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν στο 3^ο κεφάλαιο, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η αιθανόλη αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για την απευθείας τροφοδοσία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να παρακαμφθούν εξωτερικά συστήματα αναμόρφωσης του καυσίμου, καθιστώντας έτσι το σύστημα πιο απλό, ελαφρύ και αποδοτικό.

6. ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΩΣ ΓΑΛΒΑΝΙΚΟ ΚΑΙ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ.

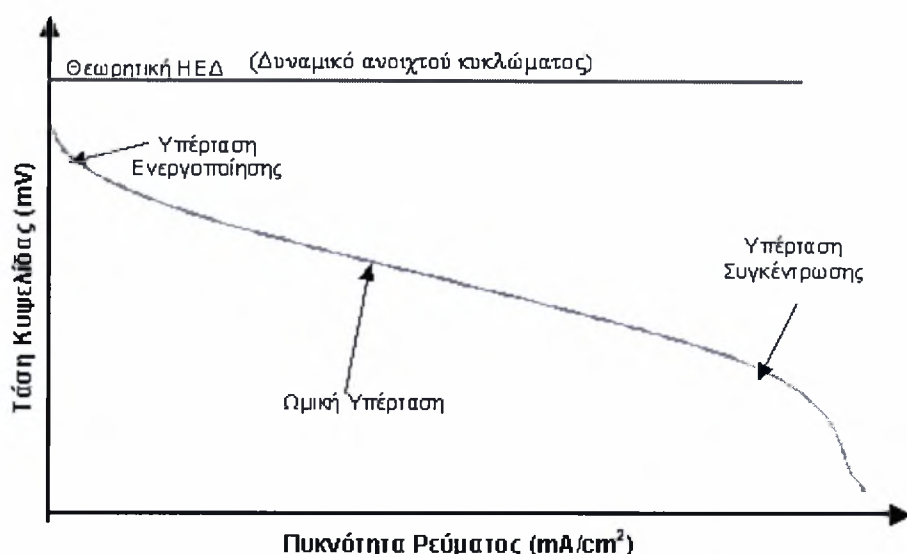
6.1 Εισαγωγή

Στο 6^ο κεφάλαιο εξετάζεται η λειτουργία του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα ζirkονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ), ως γαλβανικό και ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο. Ως γαλβανικό ορίζεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο, στο οποίο μια αυθόρμητη αντίδραση παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ ως ηλεκτρολυτικό το ηλεκτροχημικό στοιχείο, στο οποίο το ηλεκτρικό ρεύμα αναγκάζει μια κατά τα άλλα αυθόρμητη αντίδραση να πραγματοποιηθεί. Με άλλα λόγια, στην πρώτη περίπτωση εξετάζεται η ενεργότητα του λευκόχρυσου ως προς την αντίδραση της εσωτερικής αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό (ethanol steam reforming) και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα Pt/YSZ/Pt ως κυψελίδα καυσίμου (fuel cell mode of operation). Στη δεύτερη περίπτωση μελετάται η απόδοση του Pt ως προς την κατάλυση της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, κατά την ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου.

6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Όπως επισημάνθηκε και στο 2^ο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το φαινόμενο της υπέρτασης, το φαινόμενο δηλαδή της απόκλισης από το δυναμικό ισορροπίας, επηρεάζει άμεσα τον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα σε μία κυψελίδα και οφείλεται σε διαφόρων ειδών αναντιστρεπτότητες.

Κατά συνέπεια, το πραγματικό δυναμικό της κυψελίδας, φθίνει συνεχώς από μια μέγιστη τιμή, η οποία αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό (ή αλλιώς στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος), με την ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Η φθίνουσα αυτή συμπεριφορά προκύπτει ως αποτέλεσμα της ύπαρξης των τριών ειδών υπερτάσεων που αναλύθηκαν διεξοδικά στην παράγραφο 2.8. Οι περιοχές στις οποίες εμφανίζεται κάθε είδος υπέρτασης είναι ευδιάκριτες στο Σχήμα 6.1 που ακολουθεί.



Σχήμα 6.1 Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης.

Η υπέρταση ενεργοποίησης η_{act} , η οποία προκαλεί την απότομη πτώση της τάσης και τη συνακόλουθη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στο παραπάνω διάγραμμα 6.1, οφείλεται στις αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Με άλλα λόγια σχετίζεται με το ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που επιτελείται σε αυτά.

Στα ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρείται μια γραμμική μείωση του δυναμικού της κυψελίδας, η οποία είναι απόρροια του φαινομένου της *ωμικής υπέρτασης* η_{ohm} . Η περιοχή αυτή ονομάζεται ωμική καθώς η γραμμική μείωση του δυναμικού οφείλεται:

- α) στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση φορτίων,
- β) στην αντίσταση των ηλεκτροδίων και
- γ) στην αντίσταση των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων κατά τη διέλευση των ηλεκτρονίων.

Επισημαίνεται ότι η αντίσταση μπορεί να οφείλεται και στα υλικά συνδεσμολογίας, διαμέσου των οποίων διέρχονται ηλεκτρόνια. Στις κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων, η κύρια αντίσταση προέρχεται από τον ηλεκτρολύτη, η ιοντική αγωγιμότητα του οποίου είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Η επίδραση της ωμικής υπέρτασης μπορεί να αντιμετωπιστεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- με χρήση κατάλληλων υλικών,
- με καλό σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης και
- με περιορισμό του πάχους του καταλύτη.

Τέλος, σε πολύ υψηλά ρεύματα εμφανίζονται φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας, καθώς ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, ώστε να μην καθίσταται εφικτή η επαρκής τροφοδοσία των ηλεκτροδίων με αντιδρώντα. Αυτά τα φαινόμενα αντίστασης επιδρούν στην απόδοση της κυψελίδας, εφόσον τόσο η συγκέντρωση του οξυγόνου όσο και η συγκέντρωση του υδρογόνου μειώνεται. Η μείωση αυτή προκαλεί σημαντική πτώση του δυναμικού και ονομάζεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, *υπέρταση συγκέντρωσης*.

Κατά τη λειτουργία του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα YSZ ως **ηλεκτρολυτικό στοιχείο**, αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η αποτελεσματικότητα του λευκόχρυσου (Pt) ως καταλύτη στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό.

Όπως αναφέρθηκε και στο δεύτερο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου εξαρτάται άμεσα από την ικανότητα του ηλεκτρολύτη να άγει ιόντα οξυγόνου, η οποία με τη σειρά της καθορίζει τον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ένα ρεύμα εντάσεως I αντιστοιχεί σε ένα ρυθμό ίσο με $I/2F$ g-atom οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο (όπου $F=96484.6$ Cb/mol η σταθερά του Faraday), που μεταφέρονται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη από το ηλεκτρόδιο μέτρησης προς το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Στην περίπτωση όπου η συνολική απαιτούμενη ποσότητα οξυγόνου για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης, παρέχεται ηλεκτροχημικά, τότε ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη ισούται με τον μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου που επιτυγχάνεται στην άνοδο. Η λειτουργία αυτή ονομάζεται Φαρανταϊκή, καθώς υπόκειται στο νόμο του Faraday.

Σύμφωνα με το μηχανισμό ηλεκτροχημικής άντλησης, σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη, με την εφαρμογή κάποιου ρεύματος ή τάσης με κάποιον γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P), μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, προκαλείται μεταφορά ιόντων οξυγόνου προς την ενεργή καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (YSZ). Με βάση το νόμο του Faraday, ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

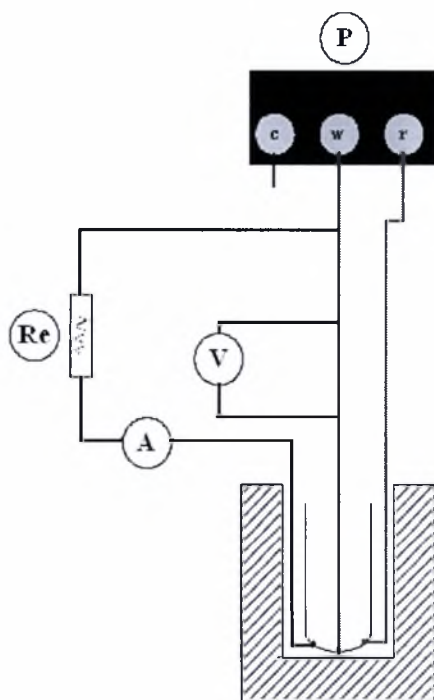
$$G = I / z \cdot F \quad (6.1)$$

όπου I το επιβαλλόμενο ρεύμα, z το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday.

6.3 Πειραματική διαδικασία

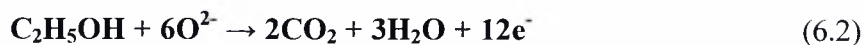
Στην περίπτωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα ως **γαλβανικό** στοιχείο, το μείγμα αιθανόλης/νερού, τροφοδοτούταν συμπαρασυρόμενο από υψηλής καθαρότητας άζωτο (99.998%vol) στην άνοδο. Η ροή τροφοδοσίας διατηρούταν σταθερή στα 25 ml/min, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ο καταλύτης Pt (λευκόχρυσος) εξετάστηκε σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, από τους 550°C, καθώς από αυτή τη θερμοκρασία και έπειτα η ζirkονία αρχίζει να παρουσιάζει επαρκή ιοντική αγωγιμότητα, έως τους 850°C και για δύο διαφορετικούς λόγους αιθανόλης και νερού. Στη μία περίπτωση οι μερικές πιέσεις διατηρήθηκαν σταθερές στα 3.5 kPa για την αιθανόλη και στα 7.5 kPa για το νερό, ενώ στη δεύτερη στα 5 kPa και 7.5 kPa αντίστοιχα.

Το Σχήμα 6.2 που ακολουθεί απεικονίζει την πειραματική διάταξη:

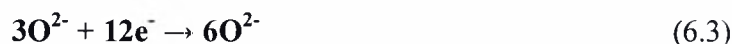


Σχήμα 6.2 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης κατά τη λειτουργία της κυψελίδας ως γαλβανικό στοιχείο.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, τα ηλεκτρόδια αναφοράς (reference) και εργασίας (working) συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (working) επιτελείται η ημι-αντίδραση της οξείδωσης του καυσίμου:



Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια μέτρησης (counter) και εργασίας συνδέονται με έναν ροοστάτη με μέγιστη αντίσταση 99999 kΩ, ο οποίος παρέχει την δυνατότητα μεταβολής της εφαρμοζόμενης τάσης. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης αναφέρεται στην κάθοδο της κυψελίδας, στην επιφάνεια της οποίας επιτελείται η ημι-αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου:



Τα αέρια προϊόντα της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό αναλύονταν on-line από τις εξής πειραματικές συσκευές του εργαστηρίου:

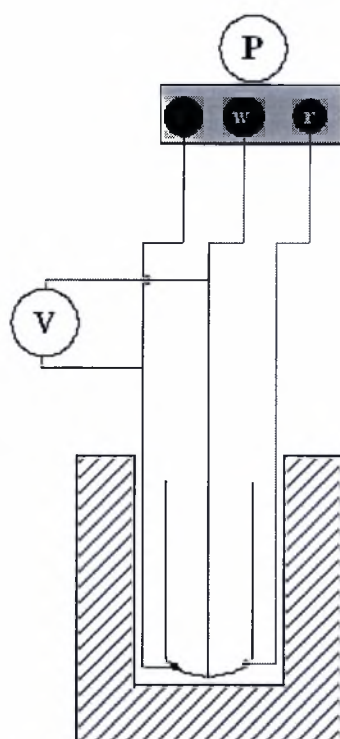
- τον αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-14 B) και
- από μια σειρά αναλυτών αερίων (Hartmann & Braun).

Στην περίπτωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα ως **ηλεκτρολυτικό** στοιχείο (Σχήμα 6.3), η επιβολή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων αναφοράς (reference) και εργασίας (working) πραγματοποιούνταν μέσω ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P). Αποτέλεσμα αυτής της επιβολής ρεύματος ήταν η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης των αντιδρώντων κι άρα του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων.

Η έναρξη του πειράματος πραγματοποιήθηκε στους 550°C. Η πρώτη μέτρηση έγινε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, ενώ οι επόμενες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, όπου η επιβολή ρεύματος ξεκινούσε από την τιμή των 10 μΑ και αυξανόταν σταδιακά, έως ότου το δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης δεν ξεπερνούσε την τιμή των 2V.

Ο περιορισμός αυτός τίθεται από το γεγονός ότι ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης στερεού οξειδίου, ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, σε δυναμικά

υψηλότερα από 2V ανάγεται, κάτι το οποίο συνεπάγεται την απώλεια των ιόντων οξυγόνου του πλέγματός του. Με άλλα λόγια η επιβολή υψηλότερων ρευμάτων μπορεί να επιδράσει καταστροφικά στο υλικό του ηλεκτρολύτη. Εφόσον πραγματοποιούνταν και η τελευταία μέτρηση από κάθε θερμοκρασία το κύκλωμα άνοιγε. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για τις θερμοκρασίες 600, 650, 700°C.

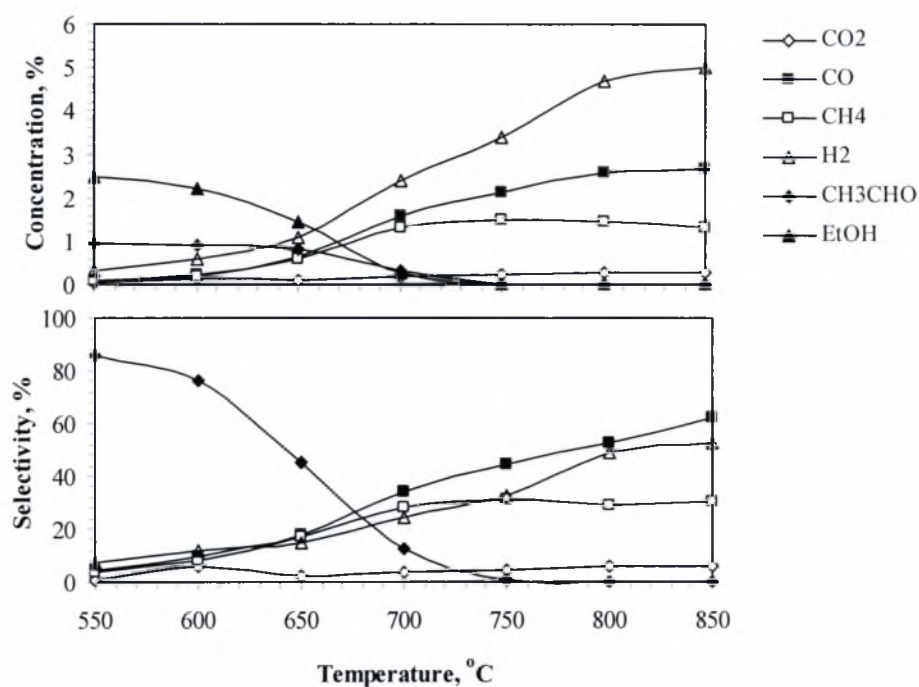


Σχήμα 6.3 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

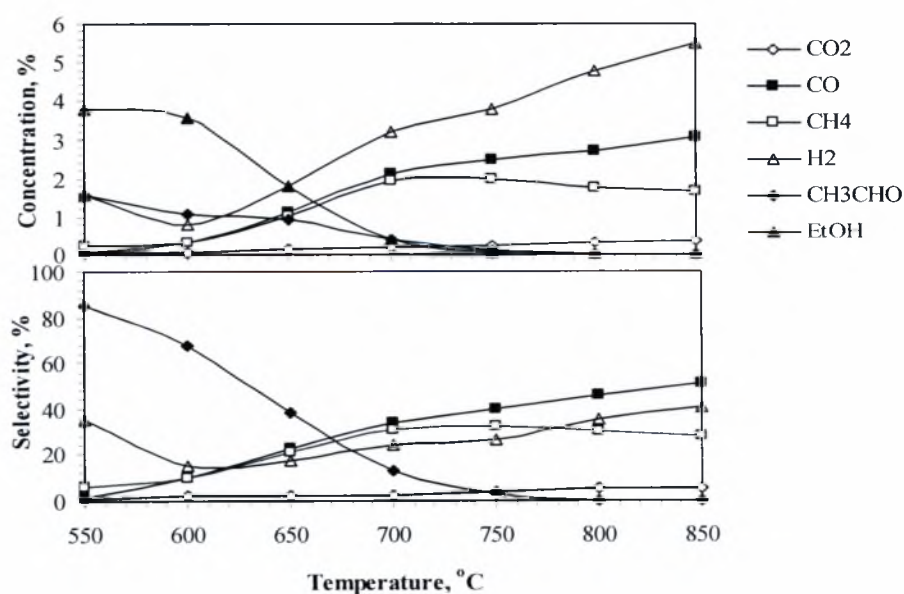
6.4 Πειραματικά αποτελέσματα και Σχολιασμός

6.4.1 Λειτουργία ως γαλβανικό στοιχείο (fuel cell operation)

Στα διαγράμματα 6.4 και 6.5 που ακολουθούν απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων, για τους δύο εξεταζόμενους λόγους αιθανόλης/νερού.

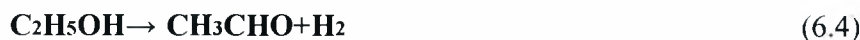


Σχήμα 6.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων για $P_{\text{ethanol, in}} = 3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$.



Σχήμα 6.5 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων για $P_{\text{ethanol, in}} = 5.0 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O, in}} = 7.5 \text{ kPa}$.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση της αιθανόλης μειώνεται απότομα εξαιτίας της παρακάτω αντίδρασης:



Στο Σχήμα 6.4 είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης μηδενίζεται στους 750°C (άρα η μετατροπή της είναι πλήρης 100%). Τα κύρια προϊόντα στα οποία διασπάται είναι η ακεταλδεΐδη, το μονοξείδιο του άνθρακα το μεθάνιο, το υδρογόνο, και το διοξείδιο του άνθρακα. Ανάμεσα σε αυτά, η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στους 750°C διασπάται πλήρως σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η συγκέντρωση του υδρογόνου από την άλλη αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η αύξηση των συγκεντρώσεων του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα πραγματοποιείται μέχρι τους 750°C. Από το σημείο αυτό και έπειτα η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ του μεθανίου ελαφρώς μειώνεται. Την ίδια στιγμή η συγκέντρωση του CO₂ παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι πιθανόν αποτέλεσμα του γεγονότος ότι κατά την άνοδο της θερμοκρασίας οι κύριες αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνταν είναι η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου και η αμφίδρομη αντίδραση αναμόρφωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (water gas shift reaction), λαμβάνοντας υπόψη ότι η σταθερά θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι σχεδόν ίση με τη μονάδα στους 450°C [68].



Στο Σχήμα 6.4 παρατηρεί επίσης κανείς ότι η εκλεκτικότητα του υδρογόνου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι για τις συγκεκριμένες εξεταζόμενες συνθήκες, ο λευκόχρυσος δεν παρουσιάζει επαρκή ενεργότητα όσον αφορά

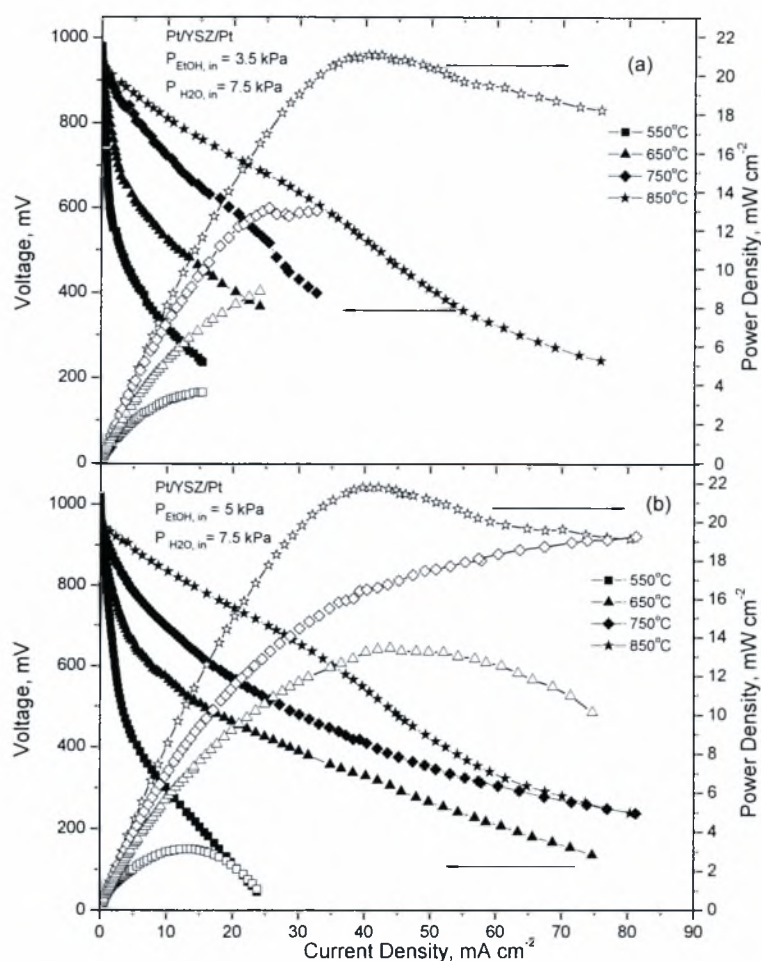
στις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 850°C τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης της αιθανόλης με υδρατμό είναι CH₄, H₂ και CO. Κατά συνέπεια δεν υπήρξε επαρκής μεταφορά ιόντων οξυγόνου στην άνοδο, η οποία με τη σειρά της, όπως θα φανεί παρακάτω, επηρέασε την απόδοση της κυψελίδας.

Συγκρίνοντας τέλος, τα Σχήματα 6.4 και 6.5, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι τα προϊόντα παρουσιάζουν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά, με τη μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση όπου $P_{\text{ethanol, in}} = 5.0 \text{ kPa}$ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι ελαφρώς υψηλότερες συγκρινόμενες με αυτές για $P_{\text{ethanol, in}} = 3.5 \text{ kPa}$. Το γεγονός αυτό οφείλεται προφανώς στο ότι στην πρώτη περίπτωση περισσότερη αιθανόλη λαμβάνει μέρος στην αντίδραση.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 6.6 που ακολουθεί, απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις της τάσης και της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για τις δύο διαφορετικές μερικές πιέσεις εισόδου της αιθανόλης που προαναφέρθηκαν.

Αρχικά, παρατηρεί κανείς ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες είναι περίπου ίσο με 1.0 V. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μεταξύ 550-600°C, παρατηρείται αρχικά μία απότομη μείωση της τάσης, η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της υπέρτασης ενεργοποίησης, και η οποία όπως προαναφέρθηκε (παράγραφος 6.2) οφείλεται στις αργές κινητικές των αντιδράσεων κατά τη μεταφορά φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Με άλλα λόγια σχετίζεται με το ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που επιτελείται σε αυτά. Στη συνέχεια το δυναμικό της κυψελίδας φθίνει γραμμικά λόγω της ωμικής υπέρτασης.

Η γραμμική μείωση της τάσης στην περιοχή αυτή, οφείλεται όπως προαναφέρθηκε, στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση φορτίων, αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων κατά τη διέλευση των ηλεκτρονίων. Επισημαίνεται ότι η αντίσταση μπορεί να οφείλεται και στα υλικά συνδεσμολογίας, διαμέσου των οποίων διέρχονται ηλεκτρόνια. Στις κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων, η κύρια αντίσταση προέρχεται από τον ηλεκτρολύτη, η ιοντική αγωγιμότητα του οποίου είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 6.6. Γραφικές παραστάσεις τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για α) $P_{EtOH,in} = 3.5$ kPa και $P_{H_2O,in} = 7.5$ kPa; β) $P_{EtOH,in} = 5.0$ kPa και $P_{H_2O,in} = 7.5$ kPa.

Επίσης, είναι εμφανές ότι η άνοδος της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των πυκνοτήτων ισχύος. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η άνοδος της θερμοκρασίας προωθεί η κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ετερογενείς αντιδράσεις), ενώ ταυτόχρονα προκαλεί αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

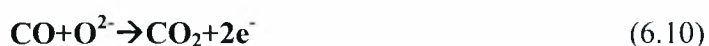
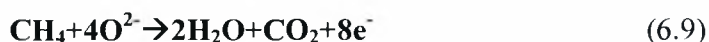
Από την άλλη όμως, η άνοδος της θερμοκρασίας προωθεί και την κινητική των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση (ομογενείς αντιδράσεις), οι οποίες όμως δεν συνεισφέρουν στην απόδοση της κυψελίδας. Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος επιτεύχθηκαν στους 850°C και ήταν 21.0 mW cm^{-2} και 21.8 mW cm^{-2} για μερικές πιέσεις εισόδου $P_{ethanol, in} = 3.5$ kPa και $P_{ethanol, in} = 5.0$ kPa αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές απέχουν πολύ από αυτές που επιτευχθήκαν για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, αλλά με τροφοδοτούμενο καύσιμο το υδρογόνο [69].

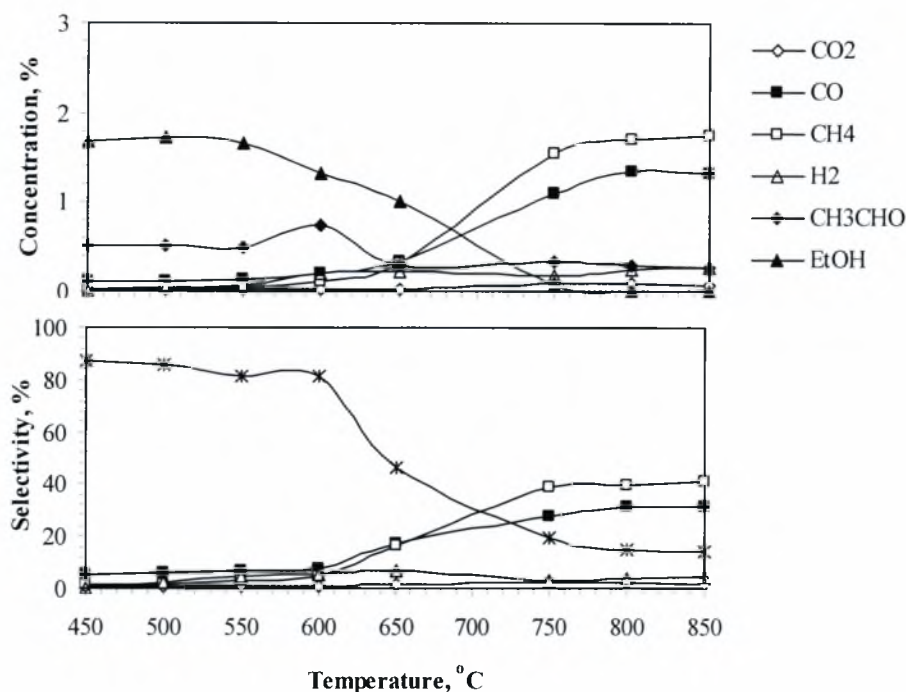
Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί: α) στην ανεπαρκή ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου για την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης και κατά συνέπεια στο γεγονός ότι στις υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιούνταν κυρίως αντιδράσεις στην αέρια φάση και λιγότερο στην επιφάνεια του καταλύτη (μικτές, ετερο-ομογενείς αντιδράσεις), β) στην απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα που κατέδειξαν τα αναλυτικά αποτελέσματα, και τέλος γ) στο γεγονός ότι ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης ήταν ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, το πάχος της οποίας μπορεί να οδήγησε σε χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα.

Στο εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας πραγματοποιήθηκε ακριβώς το ίδιο πείραμα λειτουργίας του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα ως γαλβανικό στοιχείο, με ροή τροφοδοσίας του μίγματος αιθανόλης-νερού επίσης 25 ml/min, για εύρος θερμοκρασιών 450-850°C, με χρήση αργύρου (Ag) ως καταλύτη. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος παρατίθενται παρακάτω προκειμένου να συγκριθούν οι αποδόσεις της κυψελίδας κατά τη χρήση δύο των διαφορετικών καταλυτών.

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων στο θερμοκρασιακό εύρος των 450°C έως 850°C κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς η συγκέντρωση της αιθανόλης μειώνεται απότομα, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει και μηδενίζεται στους 750°C, με τη συνακόλουθη παραγωγή των προϊόντων.

Η διάσπαση της ακεταλδεΐδης σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο (αντίδραση 6.5) γίνεται πιο έντονη μετά τους 600°C. Έπειτα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μέρος του μεθανίου αντιδρά με το νερό σχηματίζοντας μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ την ίδια στιγμή το εναπομείναν CH₄ και τα παραγόμενα H₂ και CO μπορούν να συμμετάσχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ως ακολούθως:

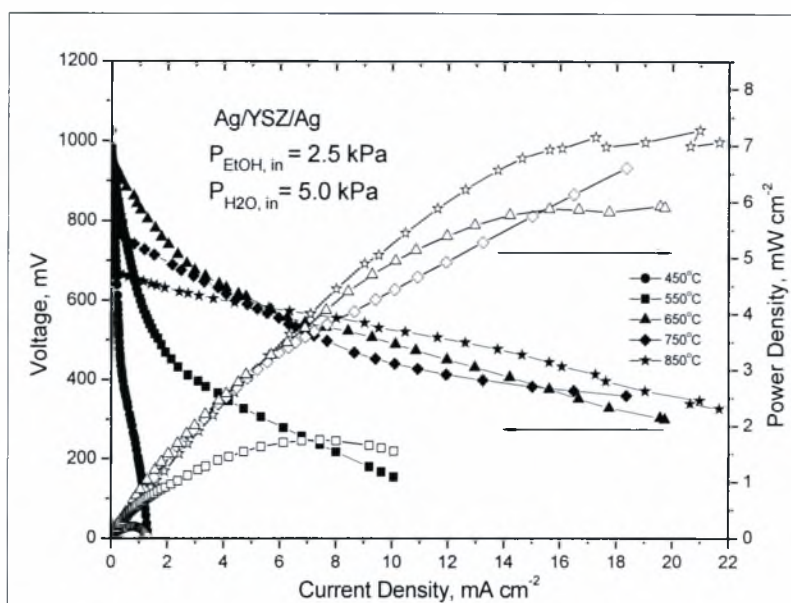




Σχήμα 6.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων στην περίπτωση του αργύρου ως καταλύτη; $P_{\text{EtOH},\text{in}} = 2.5 \text{ kPa}$ and $P_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 5.0 \text{ kPa}$.

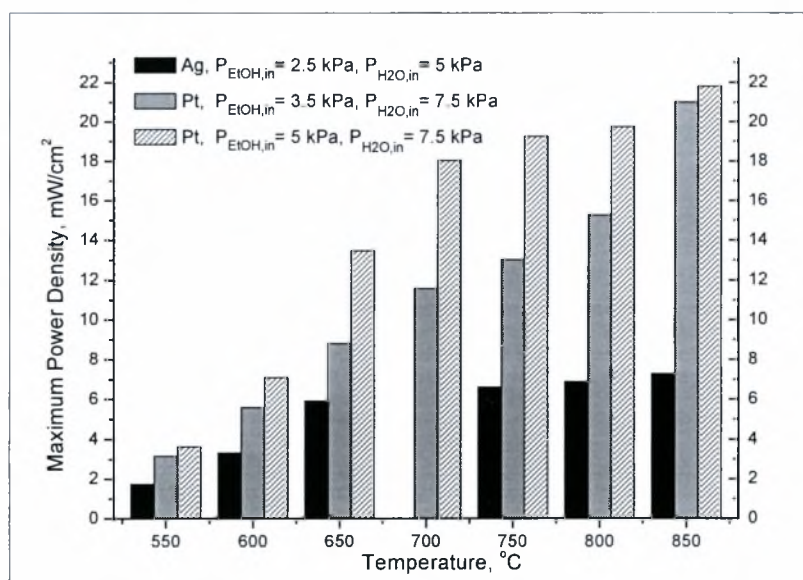
Συγκρίνοντας τα Σχήματα 6.4 και 6.7 μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι στην περίπτωση του αργύρου ως χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδιο-καταλύτη, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων κυμαίνονται σε πιο χαμηλά επίπεδα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην χαμηλότερη ενεργότητα του αργύρου στις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου και στις παραπάνω αντιδράσεις (6.8-6.10). Στο τελευταίο οφείλονται και τα χαμηλά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα τα οποία ελήφθησαν.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του δυναμικού και της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και σε αυτή την περίπτωση μετρήθηκε ίσο με 1.0 V. Παρατηρώντας όμως την περιοχή υπέρτασης ενεργοποίησης, μπορεί κάποιος να διαπιστώσει, ότι το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται πιο απότομα, από ότι στην περίπτωση του λευκόχρυσου. Το γεγονός αυτό απορρέει κατά πάσα πιθανότητα στην πιο αργή αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης, η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του Ag.



Σχήμα 6.8 Γραφικές παραστάσεις τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την περίπτωση του Ag και $P_{\text{EtOH},\text{in}} = 2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} = 5.0 \text{ kPa}$.

Τέλος, στο Σχήμα 6.9 πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ των μέγιστων τιμών της πυκνότητας ισχύος που επιτεύχθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τους δύο διαφορετικούς ηλεκτρόδιο-καταλύτες. Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση του λευκόχρυσου η λειτουργία της κυψελίδας είναι πιο αποδοτική. Επίσης, στην περίπτωση του Pt, επιτυγχάνονται μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος με αύξηση της μερικής πίεσης εισόδου της αιθανόλης. Παρόλα αυτά, οι τιμές τους δεν είναι ικανοποιητικές, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στους εξής λόγους: (i) στην ανεπαρκή καταλυτική ενεργότητα που επέδειξαν οι δύο αυτοί καταλύτες κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα, (ii) στη χαμηλή ηλεκτρο-καταλυτική τους ενεργότητα ως προς τις αντιδράσεις αναμόρφωσης των H_2 , CH_4 και CO , (iii) στην ανεπαρκή τροφοδοσία ιόντων οξυγόνου, λόγω του πάχους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη (YSZ) και τέλος (iv) στο γεγονός ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε εναπόθεση άνθρακα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση των καταλυτών και κατά συνέπεια την ανεπαρκή λειτουργία τους.



Σχήμα 6.9 Μέγιστες πυκνότητες ισχύος σε κάθε θερμοκρασία για τους δύο καταλύτες.

6.4.2 Λειτουργία ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο - Ηλεκτροχημική Άντληση

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται, η επίδραση της έντασης του ρεύματος (I), στους ρυθμούς σχηματισμού της ακεταλδεΐδης και κατανάλωσης της αιθανόλης. Η επίδραση αυτή μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 600-700°C, για μερική πίεση αιθανόλης 3,5 kPa και μερική πίεση νερού 7,0 kPa. Για μεγαλύτερη ευκολία τόσο οι μεταβολές Δr των ρυθμών όσο και τα επιβαλλόμενα στο σύστημα ρεύματα εκφράζονται σε όρους κατανάλωσης και παραγωγής ατομικού οξυγόνου (g-atom O/s).

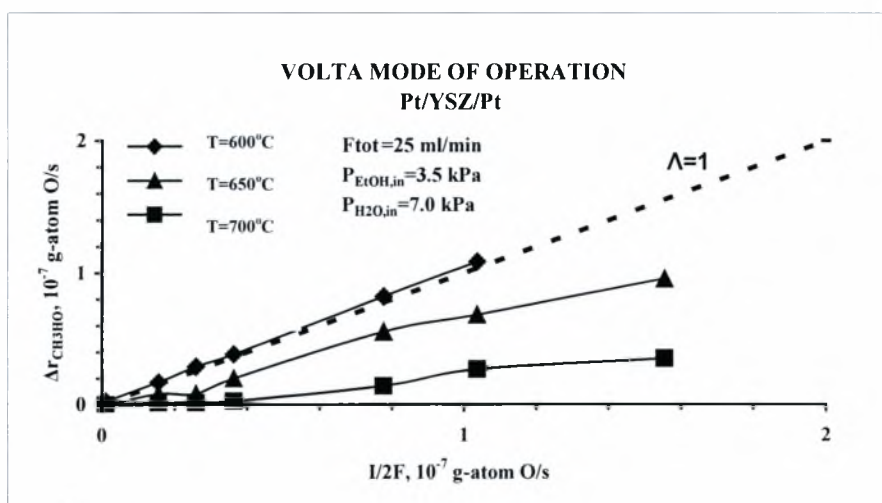
Στο παρακάτω Σχήμα 6.10, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου ρεύματος I , προκαλεί αύξηση του ρυθμού σχηματισμού της ακεταλδεΐδης. Αντιθέτως, η μείωση της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος επιφέρει μείωση του ρυθμού.

Η τιμή του συντελεστή προσαύξησης ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$\Lambda = \Delta r / (I/2F) \quad (6.11)$$

για τη θερμοκρασία των 600°C είναι ίσος με 1. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ότι η λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου υπακούει στη νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη ισούται με το μέγιστο ρυθμό κατανάλωσης ιόντων οξυγόνου που επιτυγχάνεται στην άνοδο.

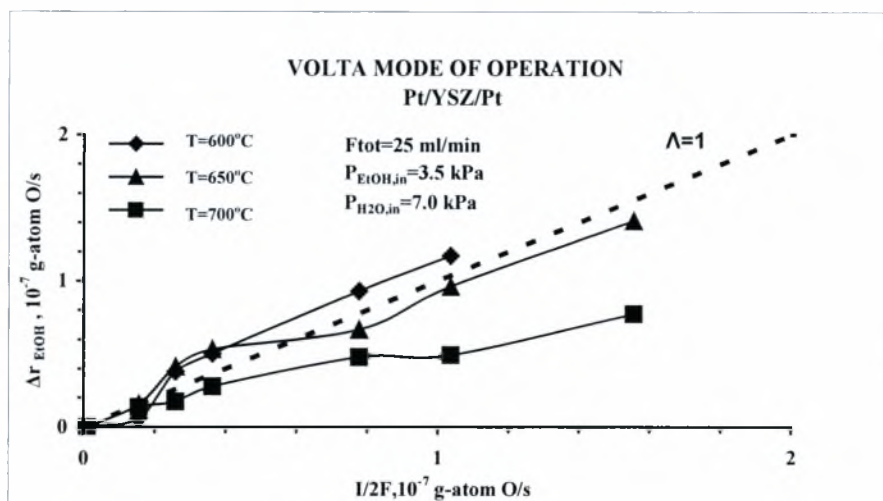
Στις θερμοκρασίες των 650 και 700°C ο συντελεστής προσαύξησης λαμβάνει τιμές μικρότερες της μονάδας, κάτι το οποίο σημαίνει ότι η ρυθμός κατανάλωσης ιόντων οξυγόνου που πραγματοποιείται στην άνοδο, είναι μικρότερος από το ρυθμό μεταφοράς ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 6.10 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό παραγωγής της CH_3CHO για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7$ kPa, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στη συνέχεια στο διάγραμμα 6.11 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση της έντασης του ρεύματος στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης. Και σε αυτή την περίπτωση, οι καμπύλες του ρυθμού για τις θερμοκρασίες των 600, 650 και 700°C παρουσιάζουν αυξητική τάση, γεγονός που υποδηλώνει την άμεση επίδραση της αύξησης της έντασης του ρεύματος.

Όπως παρατηρούμε για τις θερμοκρασίες των 650°C και 700°C ο συντελεστής προσαύξησης κυμαίνεται σε τιμές μικρότερες της μονάδας, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό κατανάλωσης ιόντων οξυγόνου στην άνοδο.

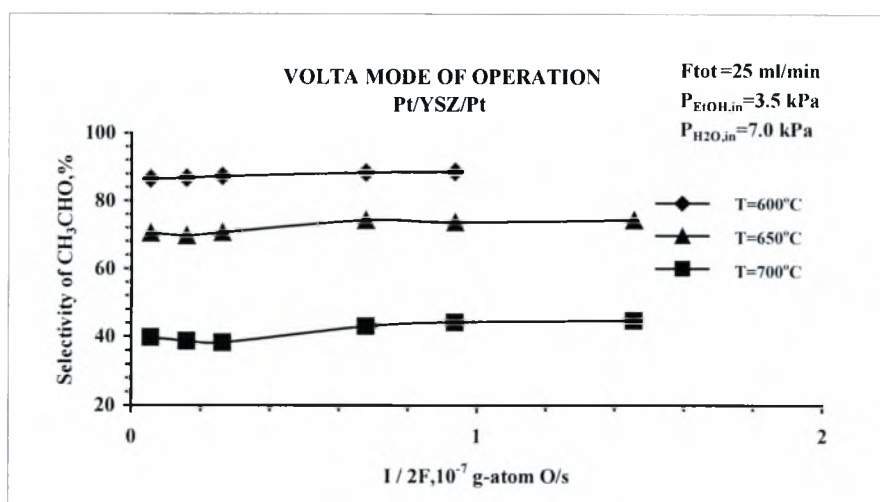


Σχήμα 6.11 Επίδραση του ρεύματος στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης για ροή $F_{\text{tot}}=25$ ml/min και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7.0$ kPa, σε διάφορες θερμοκρασίες.

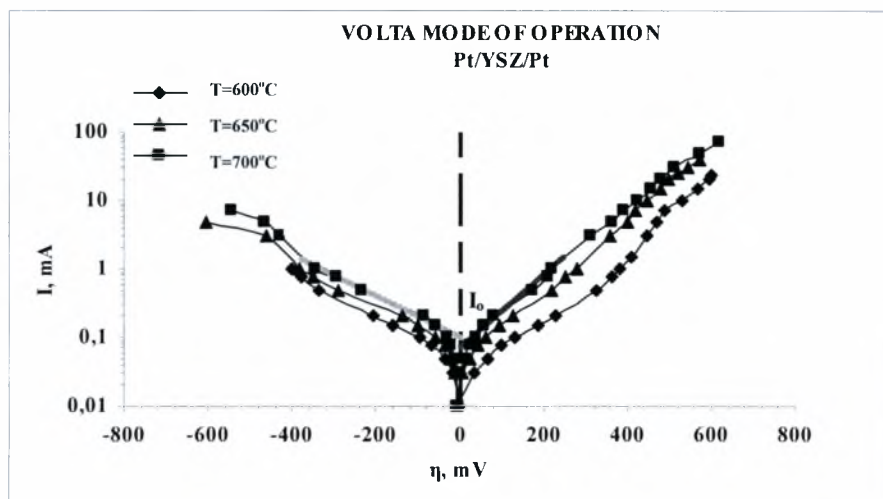
Η επόμενη παράμετρος που εξετάζεται είναι η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι κατά τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος η ακεταλδεΐδη αποτέλεσε το μοναδικό προϊόν που παρήχθη σε σημαντικές ποσότητες.

Στο παρακάτω διάγραμμα 6.12, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η ακεταλδεΐδη αποτελεί το κύριο προϊόν της αντίδρασης που επιτελείται. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες και ιδίως στους 700°C , η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης είναι κατά πολύ μικρότερη γεγονός που οφείλεται στη διάσπασή της και στο σχηματισμό του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου (αντίδραση 6.5).

Επιπλέον, σε κάθε θερμοκρασία, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η επιβαλλόμενη ένταση ρεύματος, δηλαδή η παροχή ιόντων οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη ανά μονάδα χρόνου ευνοώντας την κινητική της αντίδρασης, η μεταβολή στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης δεν είναι σημαντική.



Σχήμα 6.12 Επίδραση του ρεύματος στην εκλεκτικότητα της CH_3CHO για ροή $F_{\text{tot}}=25 \text{ ml/min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH,in}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O,in}}=7 \text{ kPa}$, σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 6.13 Εξάρτηση της έντασης του ρεύματος, που διαρρέει τον καταλύτη-ηλεκτρόδιο εργασίας, από την υπέρταση, η .

Στο Σχήμα 6.13 απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης, η , του καταλύτη στο ρεύμα I που τον διαρρέει. Όπως είναι γνωστό, η τιμή της υπέρτασης δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = V_{\text{WR}} - V_{\text{WR}}^0 \quad (6.12)$$

όπου το V_{WR}^0 παριστάνει το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ($I=0$). Θετικές υπερτάσεις ($\eta>0$) οδηγούν σε εκθετικές αυξήσεις της τιμής της έντασης του ρεύματος ($I>0$), ενώ αρνητικές υπερτάσεις ($\eta<0$) οδηγούν σε εκθετικές μειώσεις του ρεύματος ($I<0$). Και στις δυο περιπτώσεις ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις, που αποτελούν τροποποιημένη μορφή της Butler-Volmer:

$$\ln(I/I_0) = \alpha_a F \eta / RT \quad \eta > 0 \quad (6.13)$$

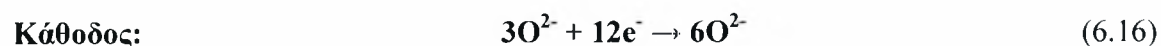
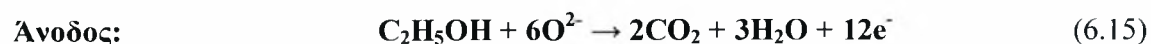
$$\ln(I/I_0) = \alpha_c F \eta / RT \quad \eta < 0 \quad (6.14)$$

όπου I_0 η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής και α_a και α_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, αντίστοιχα. Από τις κλίσεις των γραμμικών τμημάτων (περιοχές Tafel) των καμπυλών του σχήματος 6.13 υπολογίστηκαν οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου, ενώ από τις αντίστοιχες αποτέμνουσες ($\eta=0$) υπολογίστηκαν οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν για τις τρεις θερμοκρασίες:

Πίνακας 6.1 Τιμές ανοδικού και καθοδικού συντελεστή.

T°C	α_a	I_0 (mA)	α_c	I_0 (mA)
600	0.67	0.1	0.52	0.07
650	0.87	0.07	0.55	0.05
700	0.99	0.05	0.56	0.03

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς οι τιμές του I_0 για $I>0$, όταν δηλαδή ιόντα οξυγόνου αντλούνται ηλεκτροχημικά προς την καταλυτική επιφάνεια, είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές του I_0 για $I<0$, όταν δηλαδή ιόντα οξυγόνου αντλούνται ηλεκτροχημικά από την καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον, οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου α_a και α_c , διαφέρουν και στις τρεις θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό του ότι οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια είναι διαφορετικές.



6.5 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στο 6^ο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η λειτουργία του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα YSZ, με ηλεκτρόδια από Pt, ως γαλβανικό και ως ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

Στην πρώτη περίπτωση (fuel cell mode of operation) τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύρια προϊόντα ήταν CH_3CHO , CH_4 , CO , H_2 , και CO_2 . Το διοξείδιο του άνθρακα όμως ανιχνεύθηκε σε πολύ χαμηλά ποσοστά, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην ανεπαρκή καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Επιπλέον, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οι εκλεκτικότητες των H_2 , CH_4 και CO ήταν αρκετά υψηλές, κάτι το οποίο δείχνει ότι η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου δεν ήταν επαρκής. Ως αποτέλεσμα, στις υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιούνταν κατά κύριο λόγο αντιδράσεις στην αέρια φάση και όχι στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη (ετερο-ομογενείς αντιδράσεις). Συνέπεια όλων των παραπάνω, αποτελεί το γεγονός ότι οι πυκνότητες ισχύος που ελήφθησαν κυμαίνονταν σε χαμηλές τιμές.

Κατά τη λειτουργία του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα ως ηλεκτρολυτικό κελί, αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η επίδραση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων οξυγόνου κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, παρουσία καταλύτη Pt. Όσο μεγαλύτερη ήταν η τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου εργασίας τόσο πιο έντονη ήταν η επίδραση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής άντλησης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το κύριο προϊόν της αντίδρασης ήταν η ακεταλδεΐδη. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι ακόμα και στην περίπτωση όπου ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι καλός, εφόσον υπήρχε επαρκής τροφοδοσία ιόντων οξυγόνου, η αιθανόλη δεν οξειδώθηκε πλήρως. Κατά συνέπεια η χαμηλή ενεργότητα του καταλύτη Pt είναι αυτή η οποία ευθύνεται για την ανεπαρκή οξείδωση του καυσίμου.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι προκειμένου να αναπτυχθεί η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμων στερεών οξειδίων απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης, θα πρέπει να παρασκευαστούν νέοι καταλύτες, οι οποίοι θα διακρίνονται για την υψηλή ενεργότητά τους, τόσο ως προς τις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα άλλα και ως προς τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Τέλος απαραίτητη κρίνεται και η ανάπτυξη ηλεκτρολυτών οι οποίοι να παρέχουν τη δυνατότητα μεταφοράς ιόντων οξυγόνου ακόμα και σε ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασιών.

Βιβλιογραφία

- [1] Κ.Β. Καβουρίδης, Φ. Παυλουκάκης, “Ο ρόλος των στερεών καυσίμων στην Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια αγορά ενέργειας στον 21^ο αιώνα”, Τεχνικά χρονικά, 2004.
- [2] C. David Cooper, F.C. Alley, “Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης”, 3^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- [3] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.tmth.edu.gr.
- [4] Ν. Ανδρίτσος, Σημειώσεις στο μάθημα Τεχνολογία Βιομηχανικής Αντιρρύπανσης, ΤΜΜΒ-ΠΘ, 2005.
- [5] Association for the Study of Peak Oil and Gas, 2005.
- [6] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.avgi.gr.
- [7] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.ekpa.gr.
- [8] J. Larminie, A. Dicks, “Fuel cell Systems Explained”, Second Edition, Willey, 2003.
- [9] Paper BP-12 20th World Gas Conference, 1997.
- [10] Combined Utilization of Biogas and Natural Gas, J.Jemsen, S.Tafdrup, and Johannes Chrisensen, Paper BO-06, 20th World Gas Conference, 1997.
- [11] Renewable Energy World, p.75, 1999.
- [12] Caddet renewable energy newsletter, p.14-16, 1999.
- [13] Caddet renewable energy Technical Brochure No. 32, 1996.
- [14] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.psxm.gr.
- [15] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.cres.gr.
- [16] D. Francese, G. Gamba, C. Aroldi, C. Rocchietta, “Environmental Effects and Economic Viability of Alternative Diesel Fuels from Vegetable Oils”, Proceedings of the Ninth International Symposium on Alcohol Fuels, Firenze, p.984-987, 1991.
- [17] K. Scharmer, G. Gosse, B. Gabrielle, G. Golbs, L. Lambert, Th. Poschmann, A. Rodenbrock, K. Zimalla, “Energy balance, ecological impact and economics of Biodiesel production in Europe”, Altener Programme 4.1030/E/94-002-1, Part II, 1996.

- [18] O. Syassen “The Development Potential of Diesel Engines with Biodiesel as Fuel”, *Proceedings of the Second European Motor Biofuels Forum*, Graz, Austria, p.191-202, 1996.
- [19] M. S. Graboski, J.D. Ross, R.L. McCormick, “Transient Emissions from No.2 Diesel and Biodiesel blends in a DDC Series GO Engine”, *SAE 961166*, 1996.
- [20] V. Tertois, “Trials of RME blends in home-based transport fleets”, *Proceedings of the Conference of the Altener Programme: Renewable Energy entering the 21st Century*, Sitges (Barcelona), Spain, 1996.
- [21] Χ. Τέας, Σ. Καλλίγερος, Φ. Ζαννίκος, Σ. Στούρνας, Ε. Λόης, Γ. Αναστόπουλος, Ν. Λιάπης*, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων & Λιπαντικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, * ΕΛΙΝΟΙΛ Α.Ε.
- [22] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.kape.gr.
- [23] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fuelcells.org.
- [24] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.netl.doe.gov.
- [25] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.fuelcells.com.
- [26] K. Kordesch, G. Simader, “Fuel Cells and Their Applications”, VCH, 1996.
- [27] A.P Fickett, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, ed.: D.E McIntyre, S. Srinivasan, F.G. Will, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, p.546, 1997.
- [28] A.J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.*, 1981
- [29] J. Huff, “Status of Fuel Cell Technologies”, 1986 – Fuel Cell Seminar, October 26-29, Tucson (AZ), 1986.
- [30] “Advanced Water – Cooled Phosphoric Acid Fuel Cell Development”, Final Report, Report No. DE/MC/24221-3130, International Fuel Cells Corporation for US DOE under Contract DE-AC21-88MC24221.
- [31] G.Edding, “Γενική Χημεία”, Έκτη έκδοση, Εκδοτικός οίκος Π.Τραυλός, 2002

- [32] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras
The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC
performance, *Journal of Power Sources*, Volume 140, Issue 1, P. 103-110, 10 January 2005.
- [33] Π. Τσιακάρας, Σημειώσεις στο μάθημα Προηγμένα Συστήματα Μετατροπής
Ενέργειας, ΤΜΜΒ-ΠΘ, 2000.
- [34] Y.A. Cengel, M.A. Boles, Θερμοδυναμική για Μηχανικούς, Τόμοι Α και Β, 3^η
Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 1998.
- [35] Π. Τσιακάρας, “Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με
τη χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών & σχεδιασμός και Παρασκευή καταλυτών με
μη ομοιόμορφη κατανομή του ενεργού τους συστατικού: η μεγιστοποίηση του
παράγοντα αποτελεσματικότητας της αντίδρασης καύσης του αιθυλενίου”,
Διδακτορική διατριβή, Πάτρα, 1993.
- [36] Ι. Α. Μουμτζής, Δ. Π. Σάζου, “Ηλεκτροχημεία”, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997.
- [37] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.ford.com
- [38] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.mhtx.com
- [39] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.theregister.co.uk
- [40] Διαθέσιμο στο διαδίκτυο στην τοποθεσία www.netl.doe.gov
- [41] Hirschenhofer J. H., et al., *Fuel Cell Handbook*. 4th Edition ed. 1997, Orinda, USA.:
Business/Technology Books.
- [42] Minh N. Q. and Takahashi T., *Science and technology of ceramic fuel cells*.
Amsterdam - The Netherlands. Elsevier Science B.V, 1995.
- [43] Benjamin T.G., Camara E.H., and Marianowski L.G., *Handbook of Fuel Cell
Performance*.: Institute of Gas Technology, Chicago-Illinois, 1980.
- [44] T. Seiyama, “Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides”. Catal. Rev.-Sci.
Eng., 1992.
- [45] V. Kharton, A.A Yaremchenko, and E.E. Naumovic, “Research on the
electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union.II. Perovskite-
related oxides”. Journal of Solid State Electrochemistry, 1999.

- [46] H.J. Hirschenhofer, et al., "Fuel Cell Handbook". 4th Edition ed. Orinda, USA, 1997.
- [47] Q.N. Minh and T. Takahashi, "Science and technology of ceramic fuel cells". Elsevier Science B.V, 1995.
- [48] F. Van Heuveln, "Characterization of porous cathodes for application in Solid Oxide Fuel Cells". Proefschrift Technische Universiteit of Twente, 1997.
- [49] S.C. Singhal and Kevin Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications", p.91, 1996.
- [50] N.Q. Minh and Takahashi, in Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Ellsevier, Amsterdam, 1995.
- [51] S.C Singhal, "Interconnection Material Development for Solid Oxide Fuel Cells", DOE contract DE-AC21-84MC-21184, Final Report, 1985.
- [52] S. Tomas and M. Zalbowitz., "Fuel Cells: Green Power", Los Alamos National Laboratory, 1999.
- [53] B. Boer, "Sofc Anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes". Proefschrift Technische Universiteit of Twente, 1998.
- [54] S. Srilomsak, DP Schilling and HU Anderson, in Solid Oxide Fuel Cell I, ed. S.C Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 89-11, p.129, 1989.
- [55] M. Mori and Yhie, in Solid Oxide Fuel Cell VI, eds. S.C Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19, p.347-354,1999.
- [56] E.D. Ridler and V.M. Twigg, "Steam reforming, in Catalyst Handbook', Twingg M.V., Editor. Chapter 5: Manson Publish Ltd, England, 1996.
- [57] H.S. Clarke, et al., "Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells". Catalysis Today, p.411-423, 1997.
- [58] S.L. Douvartzidis et al., "Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits", International Journal of Hydrogen Energy 29, p.375-379, 2004.

- [59] Ι. Λόζος και Γ. Σισμάνης, “Διπλωματική εργασία: Παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης σε καταλύτη Pd/γ-Al₂O₃ για χρήση σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου”, Βόλος, 2002.
- [60] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, “Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach”, *Journal of Power Sources*, Volume 62, Issue 1, 62, 67–127, 2001.
- [61] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, “A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 25, Issue 1, January, p.31, 2000.
- [62] T. Ioannides, “Thermodynamic Analysis of Ethanol Processors for Fuel Cell Applications”, *J. Power Sources*, 92, 17-25, 2001.
- [63] P. Tsiakaras, T. Demin, “Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cell system fueled by ethanol”, *Chem. Eng. Sci.* 102, 210–217, 2001.
- [64] S. Assabumrungrat et al., “Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol”, *Chemical Engineering Science* 59, 6015 – 6020, 2004.
- [65] N. Nakagawa, *Journal of Power Sources* 92, 88-94, 2001.
- [66] R.M. Navarro et al., “Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La”, *Applied Catalysis B: Environmental* 55, 229–241, 2005.
- [67] J. M. Smith, “Μηχανική Χημικών Διεργασιών”, Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε., 3^η Έκδοση, 1997.
- [68] D. Liguras, D. Kondarides, X. Verykios, *Appl. Catal. B.*, 43 ,345, 2003.
- [69] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications*, Volumes (1-4), John Wiley, 2003.
- [70] S. Song, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications", *Journal of Power Sources*, In Press, Corrected Proof, 2005.

- [71] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 46, Issue 2, p.273-285, 2003.
- [72] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance", *Journal of Power Sources*, Volume 140, Issue 1, p.103-110, 2005.
- [73] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanitis and P. Tsiakaras, "Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Solid State Ionics*, Volume 175, Issues 1-4, p.797-803, 2004.
- [74] W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Poulitanitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Volume 131, Issues 1-2, p.217-223, 2004.
- [75] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 46, Issue 2, p.273-285, 2003.
- [76] "Preliminary attempts for Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells (DESOFC)", C. Poulitanitis, V. Maragou, S. Song, R. Cai, and P. Tsiakaras. 1st Intl Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul Turkey, 2005.
- [77] G. Andreadis, S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras, "Simulation using a mathematical model for a direct ethanol fuel cell anode", London, UK, Ninth Grove Fuel cell Symposium, 2005.
- [78] Σ. Δουβαρτζίδης, Γ. Ανδρεάδης, Β. Μαραγκού, Π. Τσιακάρας, "Ηλεκτρική Ενέργεια από SOFC Τροφοδοτούμενα με Αιθανόλη: Μια Τεχνολογική Θεώρηση για Ανάπτυξη και Οικονομικό Όφελος", 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων, Αθήνα, 2005.
- [79] G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras, "Simulation of the operation of a Direct Ethanol Fuel Cell anode", 1st European Fuel Cell Technology & Application Conference, Rome, Italy, 2005.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074783

